

10/670,744

L12 ANSWER 5 OF 10 CAPLUS COPYRIGHT 2005 ACS on STN

AN 2000:227987 CAPLUS

DN 132:271742

TI Cyclohexane derivative and liquid crystal composition containing the same
for liquid crystal display

IN Kirsch, Peer; Tarumi, Kazuaki; Krause, Joachim

PA Merck Patent G.m.b.H., Germany

SO Ger. Offen., 42 pp.

CODEN: GWXXBX

DT Patent

LA German

FAN CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|----|-------------|------|----------|------------------|--------------|
| PI | DE 19945890 | A1 | 20000406 | DE 1999-19945890 | 19990924 <-- |

PRAI DE 1998-19845086 A1 19980930

OS MARPAT 132:271742

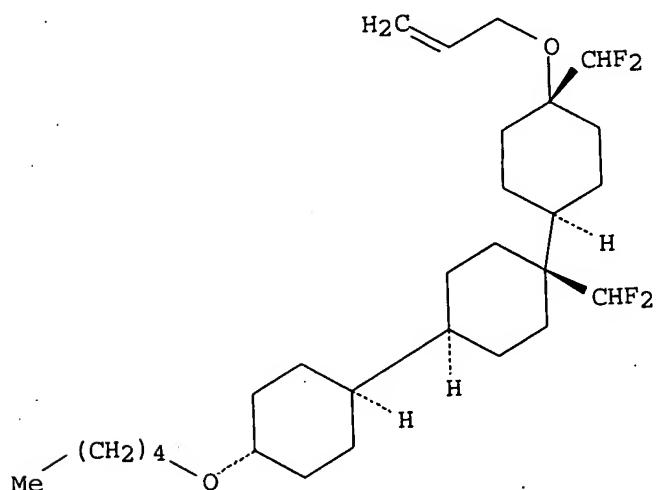
IT 263353-62-4P
RL: SPN (Synthetic preparation); TEM (Technical or engineered material
use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(synthesis of new cyclohexane derivative for liquid crystal composition
suitable

for liquid crystal display)

RN 263353-62-4 CAPLUS

CN 1,1':4',1'''-Tercyclohexane, 1',4-bis(difluoromethyl)-4'''-(pentyloxy)-4-(2-
propenylloxy)-, (cis,cis,trans)- (9CI) (CA INDEX NAME)

Relative stereochemistry.



PUB-NO: DE019945890A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 19945890 A1
TITLE: New cyclohexane derivatives for use in liquid
crystal media have at least one axial fluoro-methyl or
-methoxy, optionally substituted sulfur pentafluoride or
sulfonyl fluoride group at position one and/or four

PUBN-DATE: April 6, 2000

INVENTOR- INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|-----------------|---------|
| KIRSCH, PEER | DE |
| TARUMI, KAZUAKI | DE |
| KRAUSE, JOACHIM | DE |

ASSIGNEE- INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|-------------------|---------|
| MERCK PATENT GMBH | DE |

APPL-NO: DE19945890

APPL-DATE: September 24, 1999

PRIORITY-DATA: DE19945890A (September 24, 1999) , DE19845086A (September 30, 1998)

INT-CL (IPC): C07C323/08, C07C319/14 , C07D319/06 , C07D409/02 ,
C07C321/22 , C07C309/85 , C07C023/18 , C07C043/192 , C07C069/753
, C09K019/08 , G02F001/137 , G09F009/35

EUR-CL (EPC): C09K019/34 ; C07C017/26, C07C017/354 , C07C022/00 ,
C07C025/18 , C07C045/56 , C07C069/75 , C07D319/06 , C09K019/30 ,
C09K019/30 , C09K019/30

ABSTRACT:

CHG DATE=20001004 STATUS=0>New cyclohexane derivatives with at least one axial difluoromethyl, difluoromethoxy, fluoromethyl, fluoromethoxy, sulfur pentafluoride, trifluoromethyl-sulfur tetrafluoride or sulfonyl fluoride group at position one and/or four. Cyclohexane derivatives of formula (I): R<1>, R<2> = H, CN, F, OCHF₂, OCF₃, OCHFCF₃, OCH₂CF₃ or OCF₂CF₃, or 1-12C alkyl (optionally substituted with at least one halogen or CN group and optionally with one or more non-adjacent CH₂ groups replaced by -O-, -S-, -CO-, cyclobutane-1,3-diyl, -COO-, -OCO-, -OCOO- or -CH=CH- in such a way that hetero atoms are not directly linked); X<1>, X<2> = H, CHF₂, OCHF₂, CH₂F, OCH₂F, SF₅, SF₄CF₃ or SO₂F in the axial position, provided that at least one of these two groups is not H; Q = -CH₂- or -O-; A<1>, A<2> = (a) trans-1,4-cyclohexylene (optionally with 1 or more non-adjacent CH₂ groups replaced by O and/or S), (b) 1,4-phenylene (optionally with one or two CH groups replaced by N), (c) 1,4-bicyclo(2.2.2)octylene, piperidine-1,4-diyl, naphthalene-2,6-diyl or its decahydro or 1,2,3,4-tetrahydro derivatives, (d) 1,4-cyclohexenylene or (e) a group of formula (Y), where groups of types (a), (b) and (d) may also be substituted with CN, Cl or F; Z<1>, Z<2> = -COO-, -OCO-, -CH₂O-, -O-, -OCH₂-, -CH=CH-, -C equivalent to C-, a single bond, -(CF₂)_u- or trans -(CF=CF)_v-; u = 2, 3 or 4; v = 1, 2 or 3; n, m = 0, 1, 2 or 3; (m+n) = 1, 2, 3 or 4. Independent claims are also included for: (a) a process for the production of (I) in which X<1> and/or X<2> = SF₅ from the corresponding thiols (II) in which X<1>, X<2> = H or SH in the axial position (provided that both groups are not H), by oxidation to the corresponding disulfide followed by treatment with a suitable fluorinating agent; (b) liquid crystal (LC) media with at least two LC components, containing at least one compound

(I); (c) LC

display elements containing an LC medium as in (b); and (d) electro-optical

display elements containing an LC medium as in (b) as the dielectric.



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 199 45 890 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:
C 07 C 323/08

C 07 C 319/14
C 07 D 319/06
C 07 D 409/02
C 07 C 321/22
C 07 C 309/85
C 07 C 23/18
C 07 C 43/192
C 07 C 69/753
C 09 K 19/08
G 02 F 1/137
G 09 F 9/35

DE 199 45 890 A 1

⑯ Aktenzeichen: 199 45 890.1
⑯ Anmeldetag: 24. 9. 1999
⑯ Offenlegungstag: 6. 4. 2000

// C09K 19/30,19/34, C07D 405/02,407/14

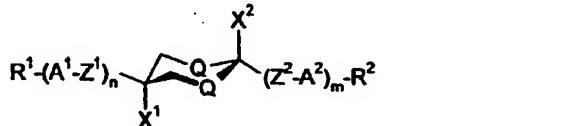
⑯ Innere Priorität:
198 45 086.9 30. 09. 1998

⑯ Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑯ Erfinder:
Kirsch, Peer, Dr., 64293 Darmstadt, DE; Tarumi, Kazuaki, Dr., 64342 Seeheim-Jugenheim, DE; Krause, Joachim, Dr., 64807 Dieburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Cyclohexan-Derivate und flüssigkristallines Medium
⑯ Die Erfindung betrifft Cyclohexan-Derivate der Formel I

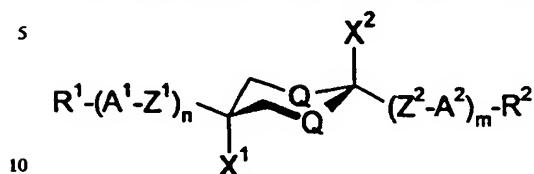


worin n, m, R¹, R², X¹, X², Z¹, Z², A¹, A² und Q die angegebene Bedeutung aufweisen.

DE 199 45 890 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Cyclohexan-Derivate der Formel I



worin

R¹, R² H, -CN, -F, -OCHF₂, -OCF₃, -OCHFCF₃, -OCH₂CF₃ oder -OCF₂CF₃, einen unsubstituierten, einen mindestens einfache durch Halogen oder CN substituierten Alkylrest mit 1-12 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, - CO -, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -CH=CH- so ersetzt sein können, daß Heteroatome nicht direkt verbunden sind.

15 X¹, X² jeweils unabhängig voneinander H, CHF₂, OCHF₂, CH₂F, OCH₂F, SF₅, SF₄CF₃ oder SO₂F in axialer Position, wobei zumindest eine der beiden Gruppen X¹ und X² nicht die Bedeutung H aufweist,

Q -CH₂ oder -O-,

20 A¹, A² unabhängig voneinander einen

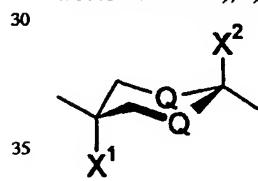
a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂ Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,

b) 1,4-Phenylrest, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

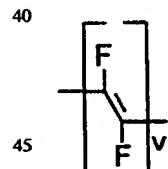
25 c) Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2,2,2)-oxylen, Piperidin-1,4-diy, Naphthalin-2,6-diy, Decahydronaphthalin-2,6-diy und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diy,

d) 1,4-Cyclohexenyl,

wobei die Reste a), b) und d) durch CN, Cl oder F substituiert sein können oder



Z¹, Z² jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-CO-, -CH₂O-, -O-, -O-CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH-, -C≡C-, oder eine Einfachbindung, (CF₂)_u oder



2, 3 oder 4,
1, 2 oder 3

50 und
n, m unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3,
wobei
m + n 1, 2, 3 oder 4
bedeutet.

55 Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien sowie Flüssigkristall- und elektrooptische Anzeigeelemente, die die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten.

60 Die Verbindungen der Formel I weisen häufig einen geringen positiven bis stark negativen Wert der dielektrischen Anisotropie bei gleichzeitig geringen Werten der optischen Anisotropie und Viskosität auf und können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrillten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen DAP oder ECB (Electrically controlled birefringence) oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen.

65 Die bisher für diesen Zweck eingesetzten Substanzen haben stets gewisse Nachteile, beispielsweise zu geringe Stabilität gegenüber der Einwirkung von Wärme, Licht oder elektrischen Feldern, ungünstige elastische und/oder dielektrische Eigenschaften.

Ähnliche Verbindungen werden beispielsweise in der Offenlegungsschrift DE 34 37 935 A1 beschrieben. Gegenstand dieses Dokuments sind u. a. auch axial substituierte Dioxane und Dithiane. Vom allgemeinen Anspruch werden auch Verbindungen umfaßt, die als axiale Substituenten fluoriertes Alkyl oder Alkoxy aufweisen. Die axialen Reste CF₂H,

DE 199 45 890 A 1

OCF₂H, CFH₂ oder OCFH₂ der vorliegenden Anmeldung werden jedoch weder explizit genannt, noch werden Wege zu ihrer Herstellung angeben.

Weiterhin werden geminal substituierte Verbindungen in der Offenlegung WO 98/14418 A1 offenbart. Diese Anmeldung betrifft u. a. Cyclohexan- und Dioxanderivate der Haloalkyl oder Haloalkoxy-Reste in 1,4- bzw. 2,5-Position aufweisen können. Auch in diesem Dokument werden die axialen Reste der vorliegenden Anmeldung weder explizit genannt, noch Herstellungsmöglichkeiten angegeben.

Von der Formel I werden auch alle Isotope der in den Verbindungen der Formel I vorkommenden Elemente umfaßt.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Medien, insbesondere für TFT- und STN-Displays, geeignet sind.

Es wurde nun gefunden, daß die Verbindungen der Formel I vorzüglich als Komponenten flüssigkristalliner Medien geeignet sind. Mit ihrer Hilfe lassen sich stabile flüssigkristalline Medien, insbesondere geeignet für TFT- oder STN-Displays, erhalten. Die neuen Verbindungen zeichnen sich vor allem durch eine hohe thermische Stabilität aus, die für eine hohe "holding ratio" vorteilhaft ist und zeigen bei vergleichsweise geringer Rotationsviskosität günstige Werte der Klärpunkte. Die Verbindungen der Formel I weisen eine stark negative dielektrische Anisotropie auf und eignen sich daher insbesondere für Displays, die auf dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen beruhen.

Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel I wird ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristalline Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren. Durch Zusatz der Verbindungen der Formel I zu flüssigkristallinen Dielektrika lassen sich $\Delta\epsilon$ -Werte solcher Medien deutlich reduzieren.

Die Bedeutung der Formel I schließt alle Isotope der in den Verbindungen der Formel I gebundenen chemischen Elemente ein. In enantiomerenreiner oder -angereicherter Form eignen sich die Verbindungen der Formel I auch als chirale Dotierstoffe und generell zur Erzielung chiraler Mesophasen.

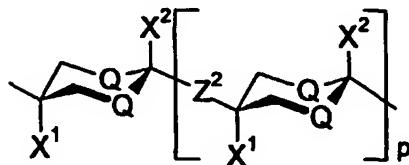
Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline Medien mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie Flüssigkristallanzigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige Medien enthalten.

Vor- und nachstehend haben n, m, R¹, R², X¹, X², Z¹, Z², A¹, A² und Q die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist. Kommt der Rest X¹ mehrfach vor, so kann er gleiche oder verschiedene Bedeutungen annehmen. Dasselbe gilt für alle anderen mehrfach auftretenden Gruppen oder Reste.

Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Phe einen 1,4-Phenylenrest, Cyc einen Cyclohexan-1,4-diylrest oder einen 1- oder 4-Silacyclohexan-1,4-diylrest, Dio einen 1,3-Dioxan-2,5-diylrest, Dit einen 1,3-Dithian-2,5-diylrest, einen Bicyclo-(2,2,2)-octylenrest, wobei Phe und Cyc unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch F oder CN substituiert sein kann.

W bedeutet das folgende Strukturelement:



worin X¹, X², Q und Z² die oben angegebene Bedeutung aufweisen und p 0, 1, 2 oder 3 bedeutet.

Bevorzugte Bedeutungen der Gruppe W geben die Teilformeln W1 bis W13 wieder:



W1



W2



W3



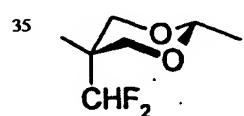
W4



W5



W6



W7

40

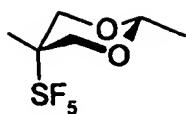
45

50

55

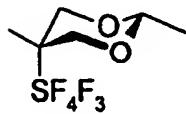
60

65



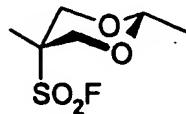
W8

5



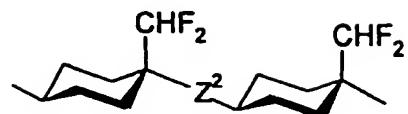
W9

10



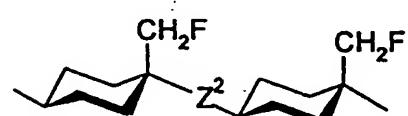
W10

15



W11

20



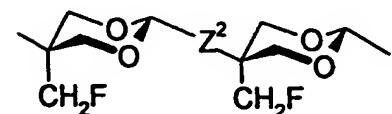
W12

25



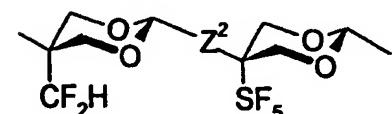
W13

30



W14

40



W15

45



W16.

50

55

Formel I umfaßt die bevorzugten Verbindungen der Teilformeln Ia1 bis Ia12, die neben der Gruppe W einen sechsgliedrigen Ring enthalten:

R¹-W-Cyc-R² Ia1

60

R¹-W-CH₂CH₂-Cyc-R² Ia2

R¹-W-COO-Cyc-R² Ia3

R¹-W-Phe-R² Ia4

65

R¹-W-CH₂CH₂-Phe-R² Ia5

R¹-W-COO-Phe-R² Ib6R¹-Cyc-W-R² Ib75 R¹-Dio-W-R² Ib8R¹-Cyc-CH₂CH₂-W-R² Ib910 R¹-Dio-CH₂CH₂-W-R² Ib10R¹-Cyc-COO-W-R² Ib11R¹-Dio-COO-W-R² Ib12

15 ferner die ebenfalls bevorzugten Verbindungen der Teilformeln Ib1 bis Ib72, die zusätzlich zur Gruppe W zwei sechs-gliedrige Ringe enthalten:

R¹-Cyc-Cyc-W-R² Ib120 R¹-Dio-Cyc-W-R² Ib2R¹-Cyc-CH₂CH₂-Cyc-W-R² Ib325 R¹-Dio-CH₂CH₂-Cyc-W-R² Ib4R¹-Cyc-COO-Cyc-W-R² Ib5R¹-Dio-COO-Cyc-W-R² Ib630 R¹-Cyc-Dio-W-R² Ib7R¹-Dio-Dio-W-R² Ib8R¹-Cyc-CH₂CH₂-Dio-W-R² Ib935 R¹-Dio-CH₂CH₂-Dio-W-R² Ib10R¹-Cyc-COO-Dio-W-R² Ib1140 R¹-Dio-COO-Dio-W-R² Ib12R¹-Cyc-Cyc-CH₂CH₂-W-R² Ib1345 R¹-Dio-Cyc-CH₂CH₂-W-R² Ib14R¹-Cyc-Dio-CH₂CH₂-W-R² Ib15R¹-Dio-Dio-CH₂CH₂-W-R² Ib1650 R¹-Cyc-Cyc-COO-W-R² Ib17R¹-Dio-Cyc-COO-W-R² Ib1755 R¹-Cyc-Dio-COO-W-R² Ib18R¹-Dio-Dio-COO-W-R² Ib19R¹-Cyc-W-Cyc-R² Ib2060 R¹-Dio-W-Cyc-R² Ib21R¹-Cyc-CH₂CH₂-W-Cyc-R² Ib2265 R¹-Dio-CH₂CH₂-W-Cyc-R² Ib23R¹-Cyc-COO-W-Cyc-R² Ib24R¹-Dio-COO-W-Cyc-R² Ib25

DE 199 45 890 A 1

| | | |
|--|------|----|
| R ¹ -Cyc-W-CN ₂ CH ₂ Cyc-R ² | Ib26 | |
| R ¹ -Dio-W-CH ₂ CH ₂ Cyc-R ² | Ib27 | 5 |
| R ¹ -Cyc-W-COO-Cyc-R ² | Ib28 | |
| R ¹ -Dio-W-COO-Cyc-R ² | Ib29 | |
| R ¹ -Cyc-W-Phe-R ² | Ib30 | 10 |
| R ¹ -Dio-W-Phe-R ² | Ib31 | |
| R ¹ -Cyc-CH ₂ CH ₂ W-Phe-R ² | Ib32 | 15 |
| R ¹ -Dio-CH ₂ CH ₂ W-Phe-R ² | Ib33 | |
| R ¹ -Cyc-COO-W-Phe-R ² | Ib34 | |
| R ¹ -Dio-COO-W-Phe-R ² | Ib35 | 20 |
| R ¹ -Cyc-W-CH ₂ CH ₂ Phe-R ² | Ib36 | |
| R ¹ -Dio-W-CH ₂ CH ₂ Phe-R ² | Ib37 | |
| R ¹ -Cyc-W-COO-Phe-R ² | Ib38 | 25 |
| R ¹ -Dio-W-COO-Phe-R ² | Ib39 | |
| R ¹ -W-Gyc-Cyc-R ² | Ib40 | 30 |
| R ¹ -W-CH ₂ CH ₂ Cyc-Cyc-R ² | Ib41 | |
| R ¹ -W-COO-Cyc-Cyc-R ² | Ib42 | |
| R ¹ -W-Dio-Cyc-R ² | Ib43 | 35 |
| R ¹ -W-CH ₂ CH ₂ Dio-Cyc-R ² | Ib44 | |
| R ¹ -W-COO-Dio-Cyc-R ² | Ib45 | 40 |
| R ¹ -W-Cyc-CH ₂ CH ₂ Cyc-R ² | Ib46 | |
| R ¹ -W-Dio-CH ₂ CH ₂ Cyc-R ² | Ib47 | 45 |
| R ¹ -W-Cyc-COO-Cyc-R ² | Ib48 | |
| R ¹ -W-Dio-COO-Cyc-R ² | Ib49 | |
| R ¹ -W-Cyc-Phe-R ² | Ib50 | 50 |
| R ¹ -W-CH ₂ CH ₂ Cyc-Phe-R ² | Ib51 | |
| R ¹ -W-COO-Cyc-Phe-R ² | Ib52 | |
| R ¹ -W-Dio-Phe-R ² | Ib51 | 55 |
| R ¹ -W-CH ₂ CH ₂ Dio-Dio-R ² | Ib52 | |
| R ¹ -W-COO-Dio-Dio-R ² | Ib53 | 60 |
| R ¹ -W-Cyc-CH ₂ CH ₂ Dio-R ² | Ib54 | |
| R ¹ -W-Dio-CH ₂ CH ₂ Phe-R ² | Ib55 | |
| R ¹ -W-Cyc-COO-Phe-R ² | Ib56 | 65 |
| R ¹ -W-Dio-COO-Phe-R ² | Ib57 | |

R¹-Cyc-CH₂CH₂-W-CH₂CH₂-Cyc-R² Ib58
 R¹-Dio-CH₂CH₂-W-CH₂CH₂-Cyc-R² Ib59
 5 R¹-Cyc-CH₂CH₂-W-CH₂CH₂-Phe-R² Ib60
 R¹-Dio-CH₂CH₂-W-CH₂CH₂-Phe-R² Ib61
 10 R¹-Cyc-CH₂CH₂-Cyc-CH₂CH₂-W-R² Ib62
 R¹-Dio-CH₂CH₂-Cyc-CH₂CH₂-W-R² Ib63
 15 R¹-Cyc-CH₂CH₂-Dio-CH₂CH₂-W-R² Ib64
 R¹-Dio-CH₂CH₂-Dio-CH₂CH₂-W-R² Ib65
 20 R¹-W-CH₂CH₂-Cyc-CH₂CH₂-Cyc-R² Ib66
 R¹-W-CH₂CH₂-Dio-CH₂CH₂-Cyc-R² Ib67
 R¹-W-CH₂CH₂-Cyc-CH₂CH₂-Phe-R² Ib68
 25 R¹-W-CH₂CH₂-Dio-CH₂CH₂-Phe-R² Ib69
 25 sowie die bevorzugten Verbindungen der Teilformeln Ic1 bis Ic25, die neben der Gruppe W drei sechsgliedrige Ringe enthalten:
 R¹-W-Cyc-Cyc-Cyc-R² Ic1
 30 R¹-W-CH₂CH₂-Cyc-Cyc-Cyc-R² Ic2
 R¹-W-Dio-Cyc-Cyc-R² Ic3
 35 R¹-W-CH₂CH₂-Dio-Cyc-Cyc-R² Ic4
 R¹-W-Cyc-CH₂CH₂-Cyc-Cyc-R² Ic5
 40 R¹-W-Dio-CH₂CH₂-Cyc-Cyc-R² Ic6
 R¹-W-Cyc-Cyc-CH₂CH₂-Cyc-R² Ic7
 R¹-W-Dio-Cyc-CH₂CH₂-Cyc-R² Ic8
 45 R¹-W-Cyc-Dio-Cyc-R² Ic9
 R¹-W-CH₂CH₂-Cyc-Dio-Cyc-R² Ic10
 R¹-W-Dio-Dio-Cyc-R² Ic11
 50 R¹-W-CH₂CH₂-Dio-Dio-Cyc-R² Ic12
 R¹-W-Cyc-CH₂CH₂-Dio-Cyc-R² Ic9
 55 R¹-W-Dio-CH₂CH₂-Dio-Cyc-R² Ic10
 R¹-W-Cyc-Dio-CH₂CH₂-Cyc-R² Ic11
 R¹-Cyc-Dio-CH₂CH₂-Cyc-W-R² Ic12
 60 R¹-Dio-Dio-CH₂CH₂-Cyc-W-R² Ic13
 R¹-Cyc-Cyc-Cyc-CH₂CH₂-W R² Ic14
 65 R¹-Dio-Cyc-Cyc-CH₂CH₂-W R² Ic15
 R¹-Cyc-Dio-Cyc-CH₂CH₂-W-R² Ic16

DE 199 45 890 A 1

R¹-Dio-Dio-Cyc-CH₂CH₂-W-R² Ic17

R¹-Cyc-Cyc-Dio-W-R² Ic18

R¹-Dio-Cyc-Dio-W-R² Ic19

5

R¹-Cyc-CH₂CH₂-Cyc-Dio-W-R² Ic20

R¹-Dio-CH₂CH₂-Cyc-Dio-W-R² Ic21

10

worin R¹, Cyc, Dio und R² die oben angegebene Bedeutung aufweisen.

R² bedeutet bevorzugt -CN, F, OCF₃, CF₃, geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen oder Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 10 C-Atomen, insbesondere F, OCF₃, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen.

In bevorzugten Verbindungen der Formel I nimmt X¹ und/oder X² die Bedeutung SF₅, CHF₂ oder CH₂F an.

In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln bedeutet R¹ vorzugsweise geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen, Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 10 C-Atomen.

15

u bedeutet bevorzugt z.

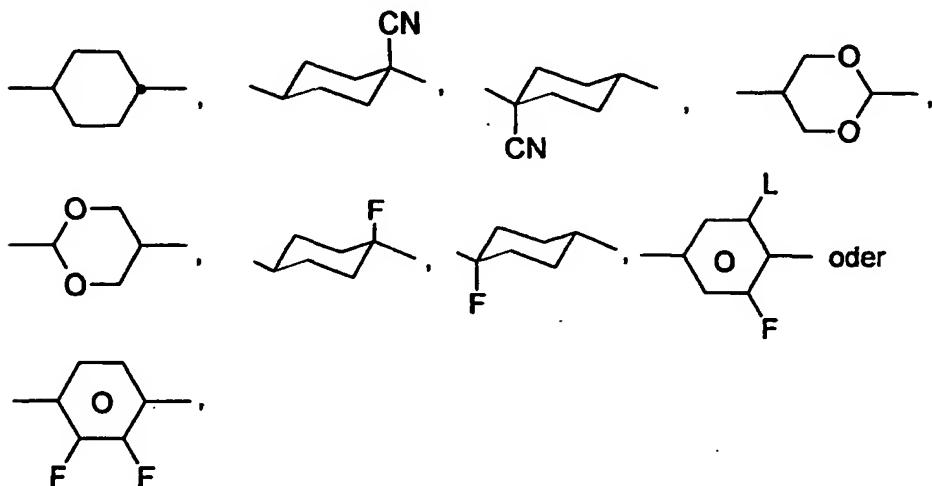
v nimmt vorzugsweise den Wert 1 an.

A¹ und/oder A² bedeuten bevorzugt Phe, Cyc oder Dio.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I sowie aller Teilformeln, in denen A¹ und/oder A² ein- oder zweifach durch F oder CN substituiert Cyclohexan-1,4-diyI bedeutet.

20

Vorzugsweise bedeutet A¹ und/oder A²



25

30

35

40

worin L H oder F bedeutet.

n ist vorzugsweise 0, 1 oder 2, insbesondere bevorzugt 1. m ist vorzugsweise 0, 1 oder 2, insbesondere bevorzugt 1 oder 2.

45

Z¹, Z² und Z³ bedeuten unabhängig voneinander bevorzugt -CH₂CH₂-, E-CH=CH-, -COO-, -OOC- oder eine Einfachbindung, insbesondere bevorzugt eine Einfachbindung oder -CH₂-CH₂-.

Verbindungen der Formel I sind bevorzugt, in denen R¹ und R² gleichzeitig Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen bedeuten.

50

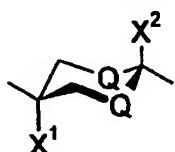
Verbindungen der Formel I, die nicht mehr als einen Dioxanring enthalten stellen ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dar.

55

Insbesondere sind ferner solche Verbindungen der Formel I bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß R¹ geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen und R² die Bedeutung -CN, -F, -CHF₂ oder -OCF₃ aufweist.

Verbindungen der Formel I sind bevorzugt, worin mindestens eine der Gruppen A¹ oder A²

60



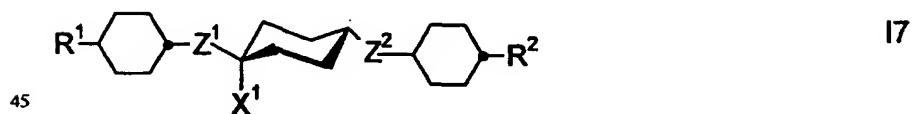
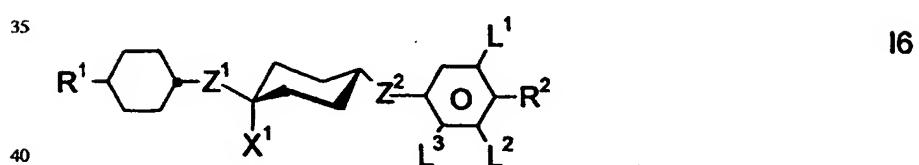
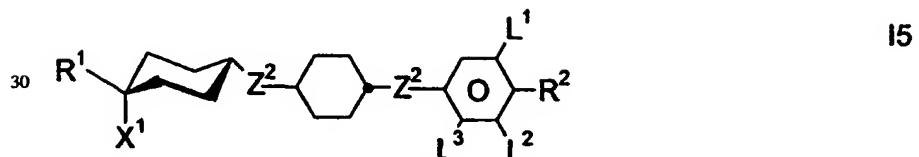
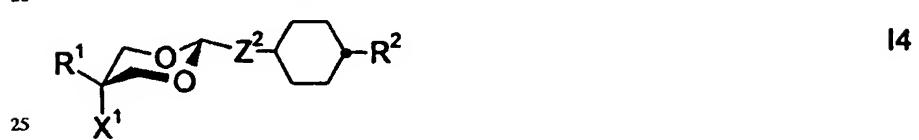
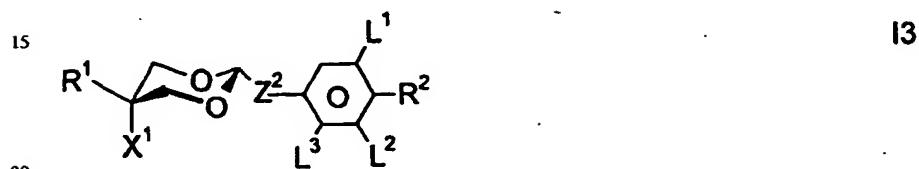
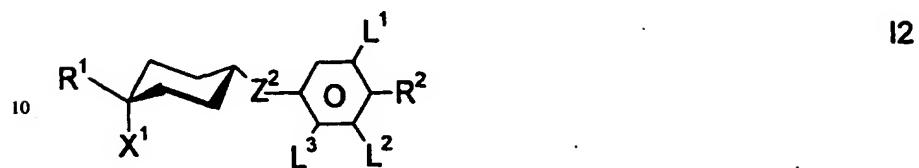
65

bedeutet.

In den Verbindungen der Formel I befinden sich die Gruppen X¹ und X² in axialer Position, d. h. die weiteren an die X¹ und X² tragenden Kohlenstoffatome gebundenen Reste befinden sich in trans-Stellung zueinander und nehmen eine equatoriale Position am Sechsring ein.

65

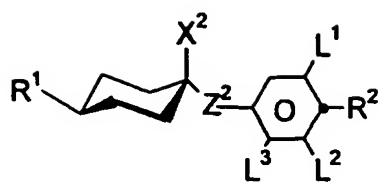
Insbesondere sind ferner die Verbindungen der Formeln I1 bis I25 der folgenden Gruppe bevorzugt:



55

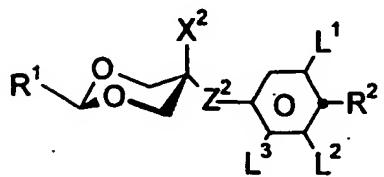
60

65



I9

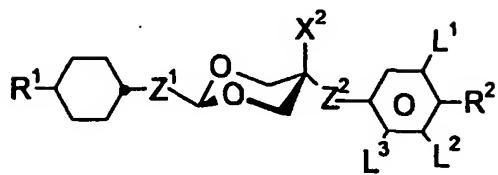
5



I10

10

15



I11

20

25

30

35

40

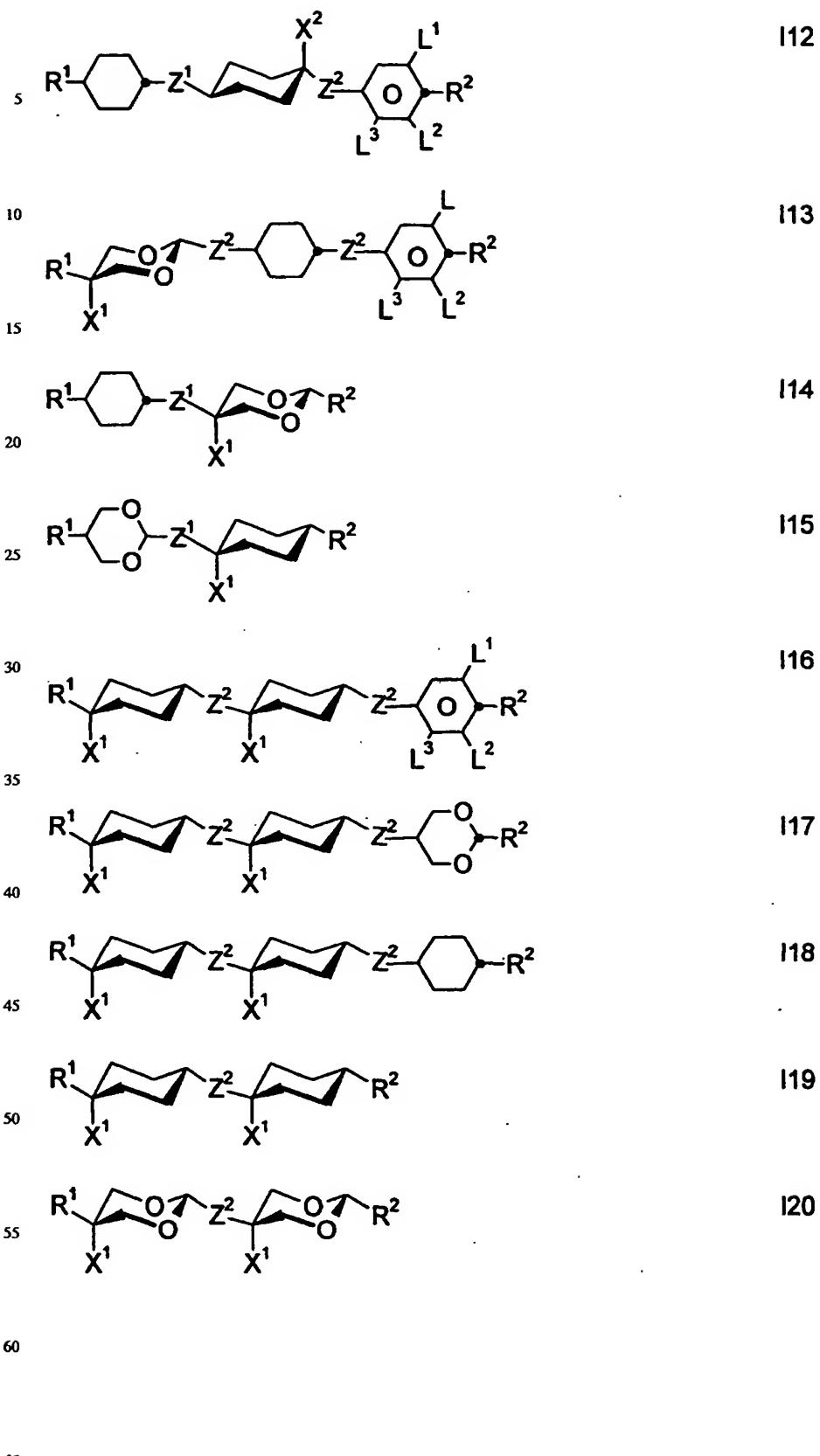
45

50

55

60

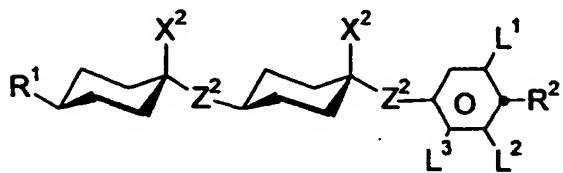
65





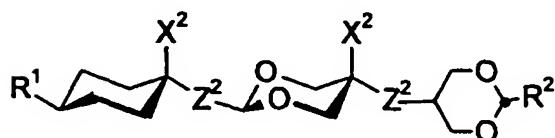
I21

5



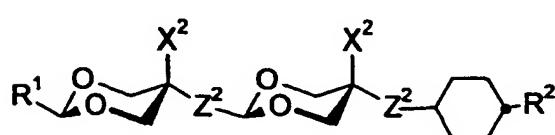
I22

10



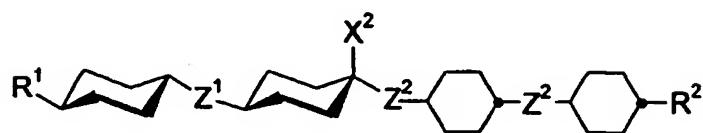
I23

15



I24

20



I25

30

worin R^1 , R^2 , Z^1 , Z^2 , Z^3 und Y die oben angegebene Bedeutung aufweisen und L^1 , L^2 und L^3 unabhängig voneinander H oder F bedeuten.

35

Vorzugsweise bedeuten L^1 , L^2 und L^3 H oder L^1 H und L^2 und L^3 F.

Falls R^1 und/oder R^2 in den vor- und nachstehenden Formeln einen Alkylrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Heptyl, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradezyl oder Pentadecyl.

40

Falls R^1 einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 Gruppe durch -O- ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 1 bis 10 C-Atome. Bevorzugt ist die erste CH_2 -Gruppe dieses Alkylrestes durch -O- ersetzt, so daß der Rest R^1 die Bedeutung Alkoxy erhält und vorzugsweise Methoxy, Ethoxy, Propanoxy, Butoxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy bedeutet.

45

Weiterhin kann auch eine CH_2 Gruppe an anderer Stelle durch -O- ersetzt sein, so daß der Rest R^1 vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl bedeutet.

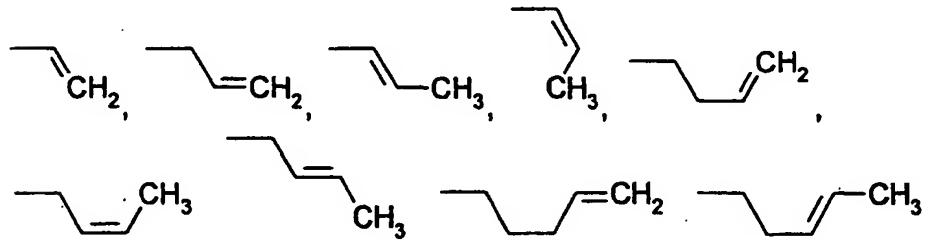
50

Falls R^1 einen Alkenylrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

55

Besonders bevorzugt bedeutet R^1 einen Alkenylrest aus der folgenden Gruppe:

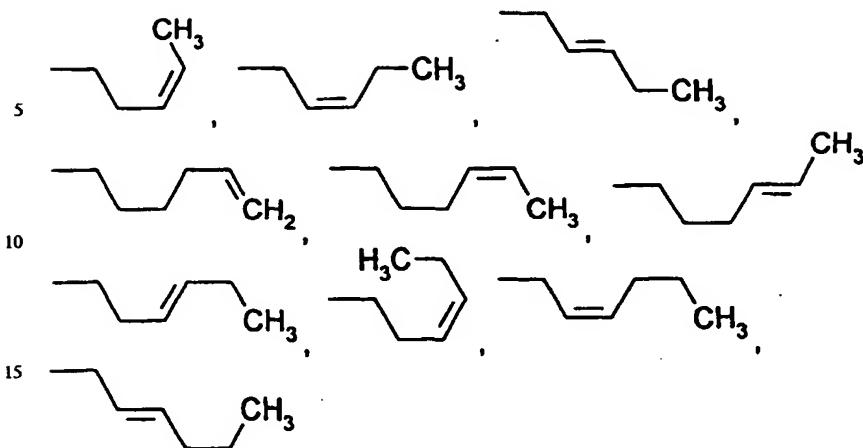
50



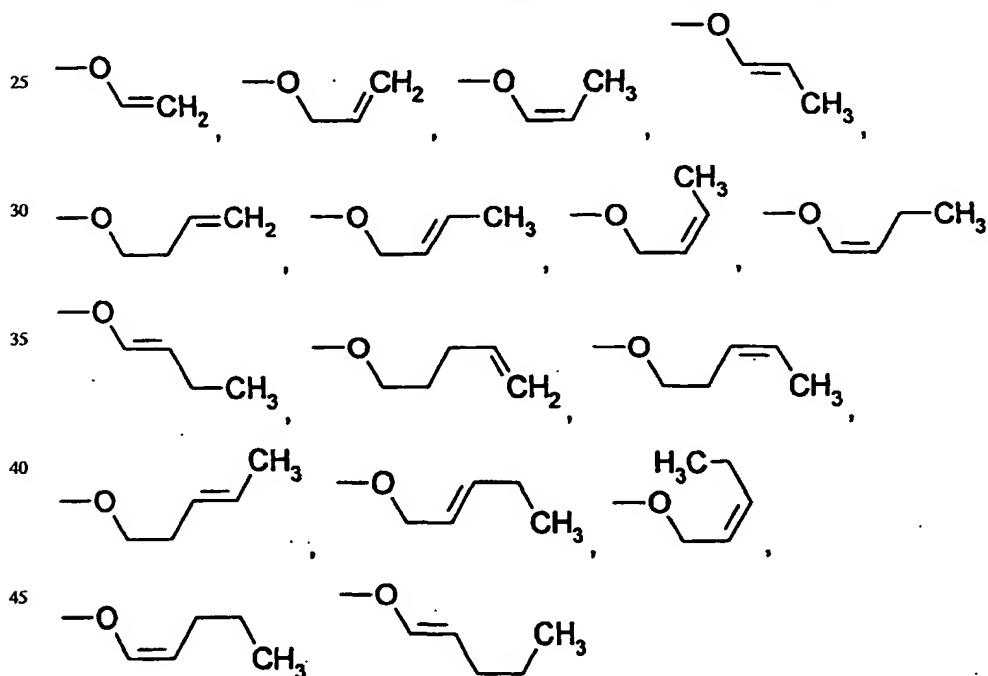
55

60

65



20 Falls R^1 einen Alkenyloxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet besonders bevorzugt einen Rest der folgenden Gruppe:



50 Falls R^1 und/oder R^2 einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch $-O-$ und eine durch $-CO-$ ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beinhalten diese eine Acyloxygruppe $-CO-O-$ oder eine Oxycarbonylgruppe $-O-CO-$. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome.

55 Sie bedeuten demnach besonders Acetoxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetoxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetoxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetoxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxy carbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)butyl.

60 Falls R^1 und/oder R^2 einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig. Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in ω -Position.

65 Verbindungen der Formel I mit verzweigter Flügelgruppe R^1 und/oder R^2 können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dottierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R^1 und/oder R^2 sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopen-

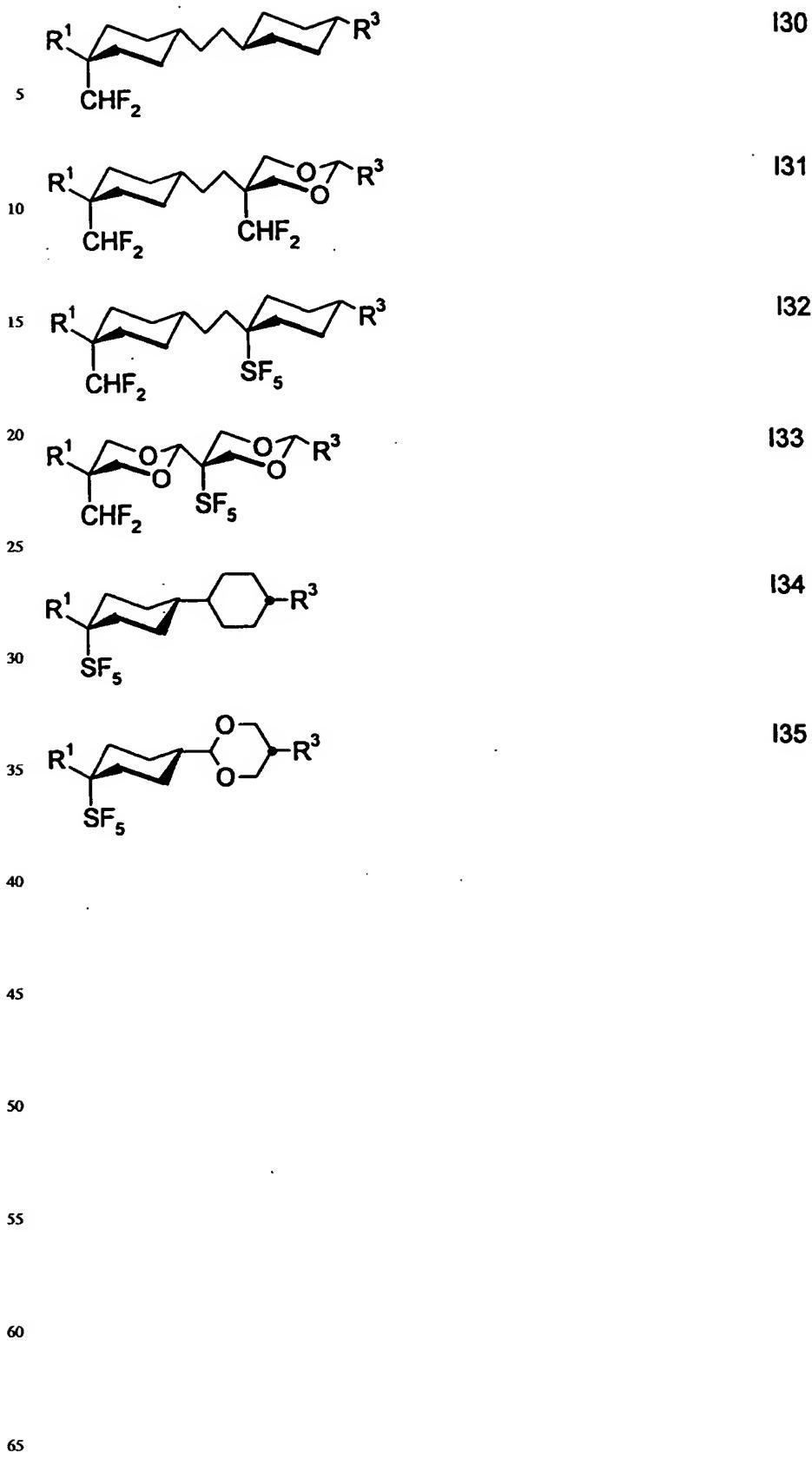
tyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentyloxy, 3-Methylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy, 1-Methylhexyloxy, 1-Methylheptyloxy.

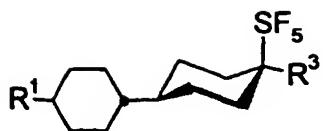
Formel I umfaßt sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

Unter diesen Verbindungen der Formel I sowie den Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenden Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

Einige ganz besonders bevorzugte kleinere Gruppen von Verbindungen der Formel I sind diejenigen der Teilformeln I22 bis I43:

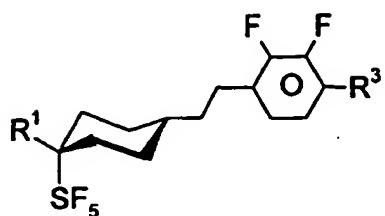
| | | |
|--|-----|----|
| | I22 | 10 |
| | I23 | 15 |
| | I24 | 20 |
| | I25 | 25 |
| | I26 | 30 |
| | I27 | 35 |
| | I28 | 40 |
| | I29 | 45 |
| | I22 | 50 |
| | I22 | 55 |
| | I22 | 60 |
| | | 65 |





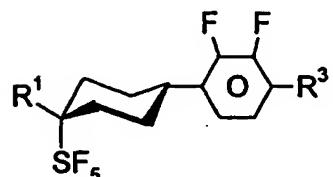
I36

5



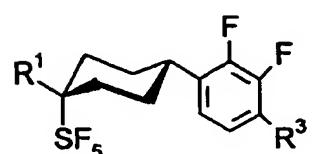
I37

10



I38

15



I39

20



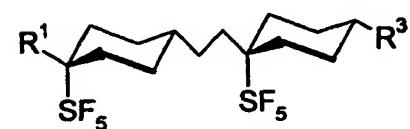
I40

30



I41

35



I42

45



I43

50

worin R^1 , L^2 und L^3 die oben angegebene Bedeutung aufweisen und R^3 Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkenyloxy bedeutet.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen dieser Gruppe sind die der Formeln I22, I23, I26, I28, I29, I33, I34 und I41.

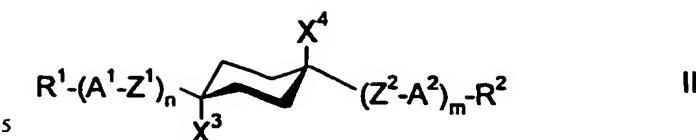
Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind.

Dabei kann von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin X^1 und/oder $X^2 SF_5$ bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man Thiole der Formel II

60

65



worin

n, m, R¹, R², Z¹, Z², A¹ und A² die oben angegebene Bedeutung aufweisen und X³ und X⁴ unabhängig voneinander H oder SH in axialer Position bedeuten, wobei X³ und X⁴ nicht gleichzeitig die Bedeutung H aufweisen, einer Oxidation zu den entsprechenden Disulfiden unterzicht und anschließend mit einem geeigneten Fluorierungsmittel behandelt.

10 Die Herstellung der Verbindungen der Formel I kann in Analogie zu bekannten Verfahren (z. B. W. A. Sheppard, J. Am. Chem. Soc. 84, 3064-3071, 1962) erfolgen.

Vorzugsweise wird das erfundungsgemäße Verfahren in der Weise durchgeführt, daß die Thiole der Formel II in Lösungsmitteln, bevorzugt bei Temperaturen von -20°C bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels, mit einem 15 Oxidationsmittel zur Reaktion gebracht werden. Als Lösungsmittel für die Oxidation der Thiole zu den Disulfiden können alle Lösungsmittel verwendet werden, die geeignet sind, die Ausgangsverbindungen in genügendem Maße zu lösen und eine ausreichende Oxidationsstabilität gegenüber dem verwendeten Oxidationsmittel aufzuweisen.

20 Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Alkohole, Ester, Ether, halogenierte oder unhalogenierte Kohlenwasserstoffe. Insbesondere eignen sich Alkohole und Ester. Ganz besonders bevorzugt werden Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol und n-Butanol oder deren Gemische eingesetzt.

Als Oxidationsmittel für die Oxidation der Thiole zu den Disulfiden eignen sich bevorzugt Iod, Wasserstoffperoxid, Thallium(III)acetat, Dimethylsulfoxid-Iod-Addukte, NO und NO₂.

25 Das erhaltene Disulfid wird vorzugsweise nach üblichen Methoden gereinigt und anschließend in einem geeigneten Lösungsmittel bei Temperaturen von -78°C bis 200°C unter normalem oder erhöhtem Druck mit einem Fluorierungsmittel behandelt.

30 Als Lösungsmittel für die Fluorierung eignen sich alle Solventien, die sich unter den gewählten Fluorierungsbedingungen inert verhalten und die die Ausgangsverbindungen in ausreichendem Umfang lösen. Bevorzugt werden halogenierte Lösungsmittel eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Perfluorkohlenwasserstoffe, wie z. B. n-Perfluorpropan, i-Perfluorpropan, n-Perfluorbutan, n-Perfluorpentan, n-Perfluorhexan, n-Perfluorheptan aber auch Chlor enthaltende Lösungsmittel wie z. B. 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan, Chloroform, Methylchlorid oder Tetrachlormethan.

35 Als Fluorierungsmittel werden bevorzugt XeF₂, AgF₂, CoF₃ oder eine Mischung aus PbO₂ und SF₄ eingesetzt. Insbesondere sind XeF₂ und AgF₂ bevorzugt. Die Isolation der Verbindungen der Formel I erfolgt nach üblichen Methoden.

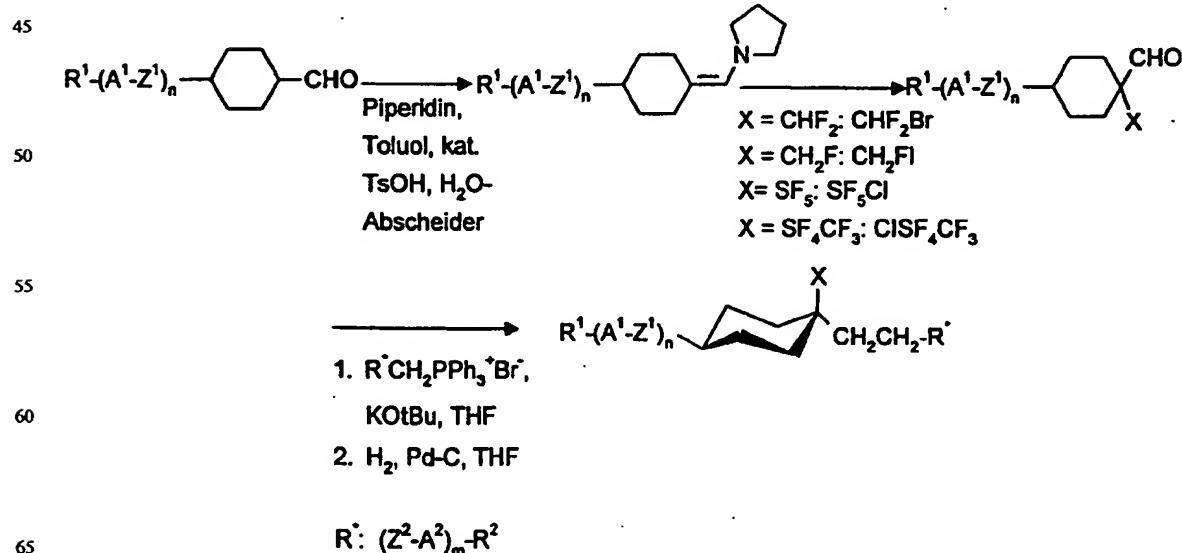
Die Thiole der Formel II können z. B. durch Addition von HSCN an entsprechend ungesättigte Ausgangsverbindungen und anschließender Reduktion erhalten werden.

40 35 Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch *in situ* gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt:

Die Synthese der Verbindungen der Formel I worin A¹ und/oder A² axial fluoriertes Cyclohexan bedeutet, kann durch Anwendung von Fluorwasserstoff unter Druck oder durch Amin-Fluorwasserstoff-Addukte bewirkt werden (z. B. A. V. Grosse, C. B. Linn, J. Org. Chem. 3, (1938) 26; G. A. Olah, M. Nojima, I. Kerekes, Synthesis, (1973) 779; G. A. Olah, X-Y. Li, Q. Wang, G. K. S. Prakash, Synthesis (1993) 693).

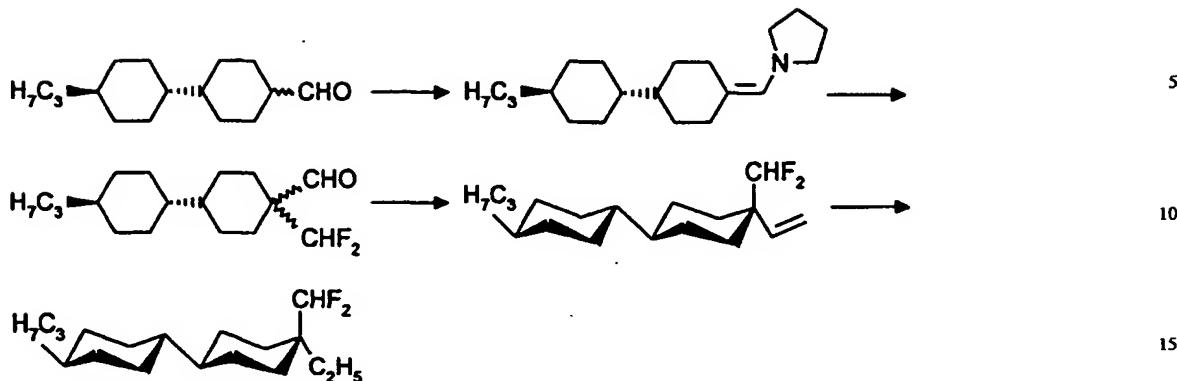
45 Die erfundungsgemäßen Verbindungen können z. B. nach folgenden Reaktionsschemata hergestellt werden:

Schema 1

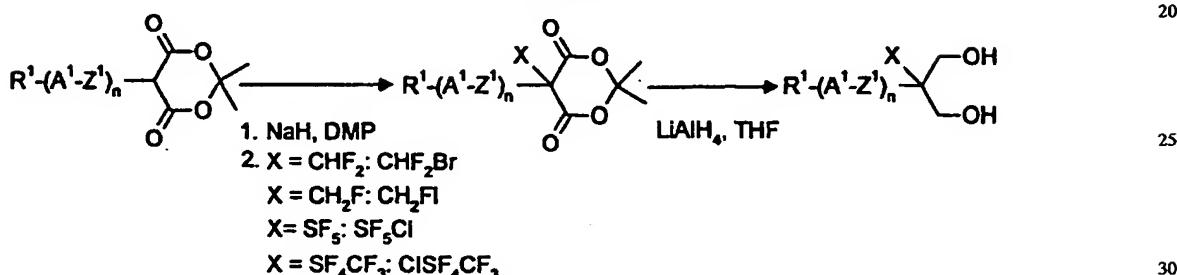


Reaktionen der Enamine können beispielsweise nach D. Cantacuzene et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1997, 1365-1371 erfolgen.

Schema 2

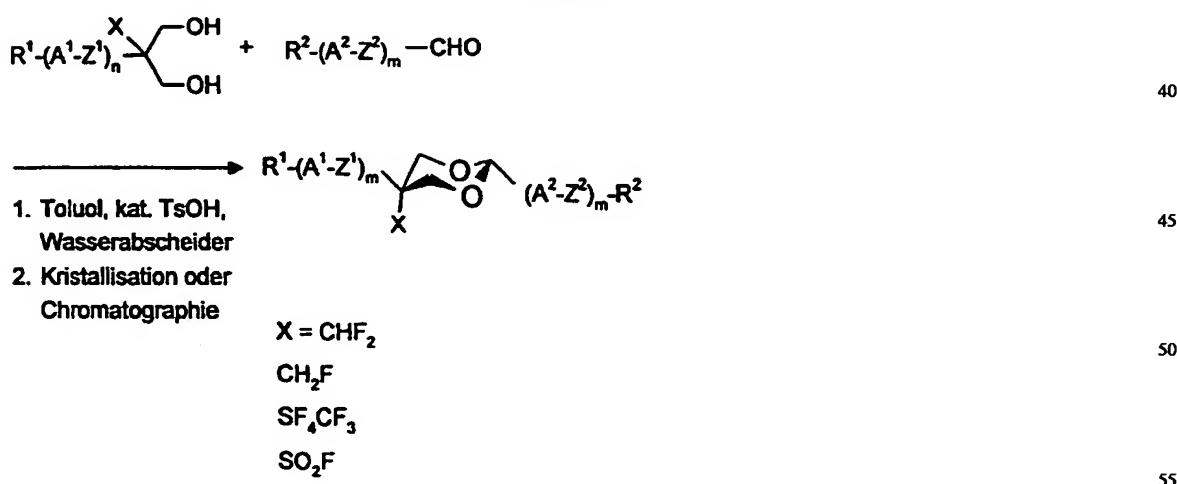


Schema 3

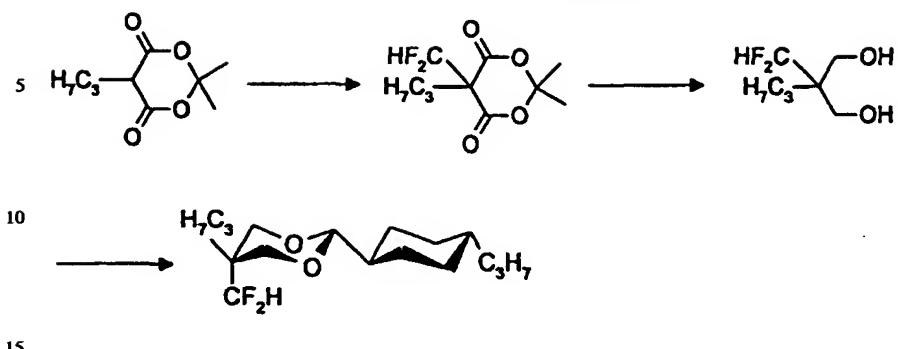


Die Umsetzung der Meldrumsäure-Derivate zu den entsprechenden Diolen kann z. B. analog zu I. A. McDonald, P. Bey, Tetrahedron Lett. 1985, 26, 3807–3810 oder T. Umemoto, S. Ishihara, Tetrahedron Lett. 1990, 31, 3579–3482 erfolgen.

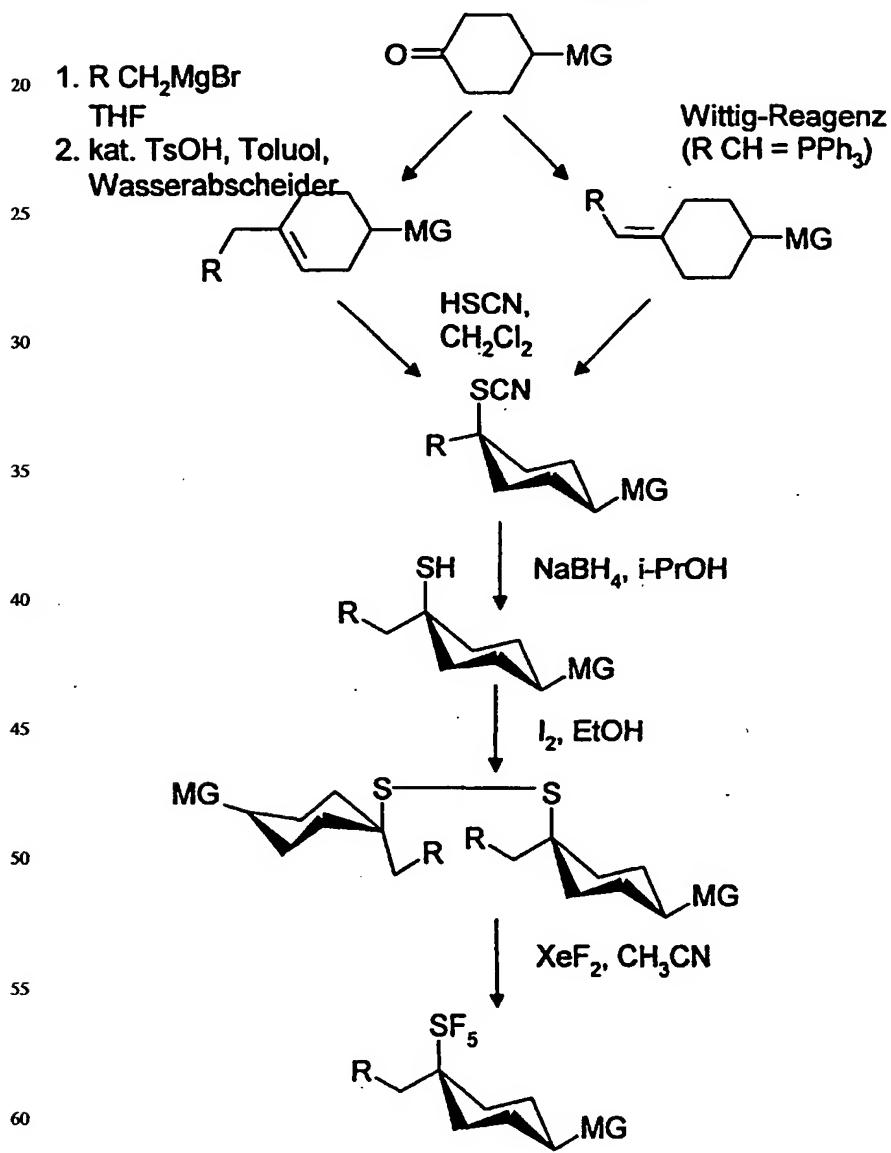
Schema 4



Schema 5

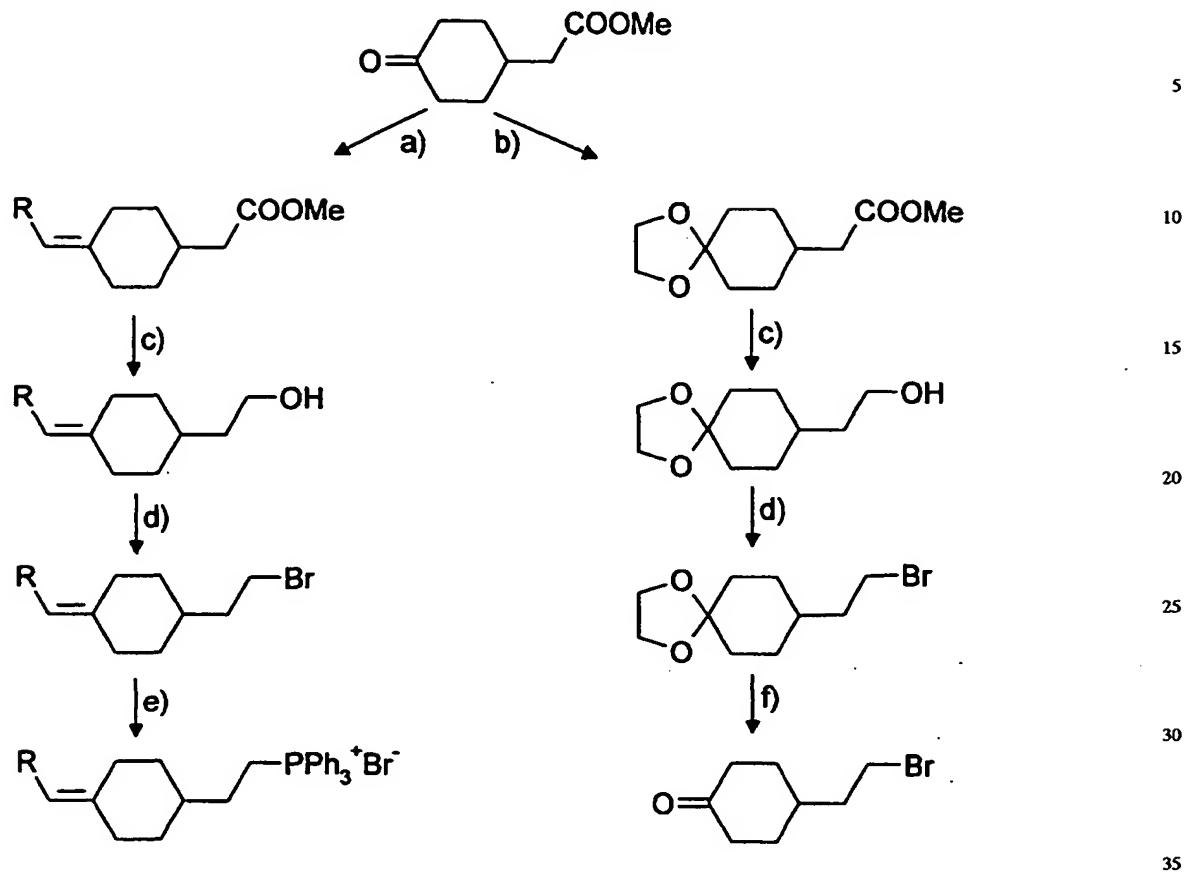


Schema 6



MG: Mesogene Gruppe

Schema 7



a) $\text{RCH}_2\text{PPh}_3^+\text{Br}^-$, KOtBu , THF

b) Ethylenglycol, kat. TsOH , Toluol

c) LiAlH_4 , THF

d) PPh_3 , CBr_4 , CH_3CN

e) PPh_3 , DMPU

f) HCOOH , Toluol

40

45

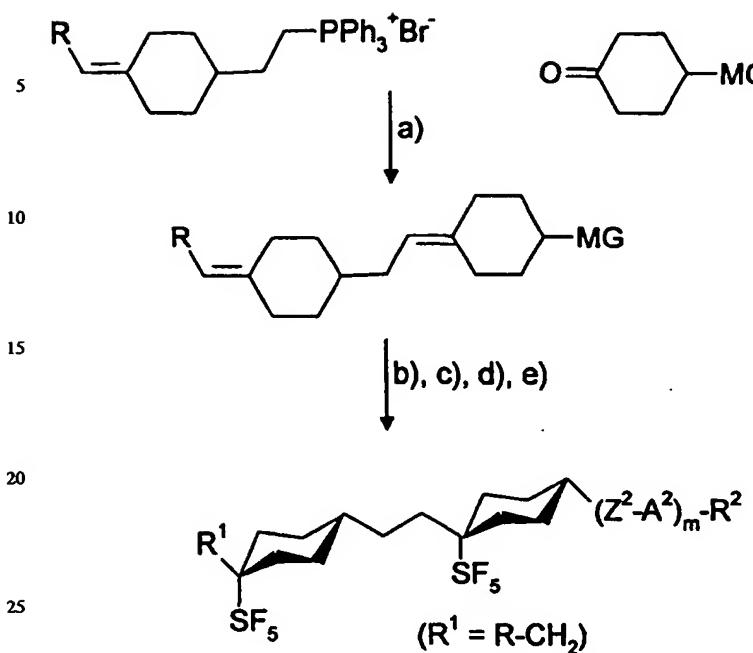
50

55

60

65

Schema 8



30

35 a) KOtBu, THF
 b) HSCN, CH_2Cl_2
 c) NaBH_4 , i-PrOH
 d) I_2 , EtOH
 e) XeF_2 , CH_3CN

40

45

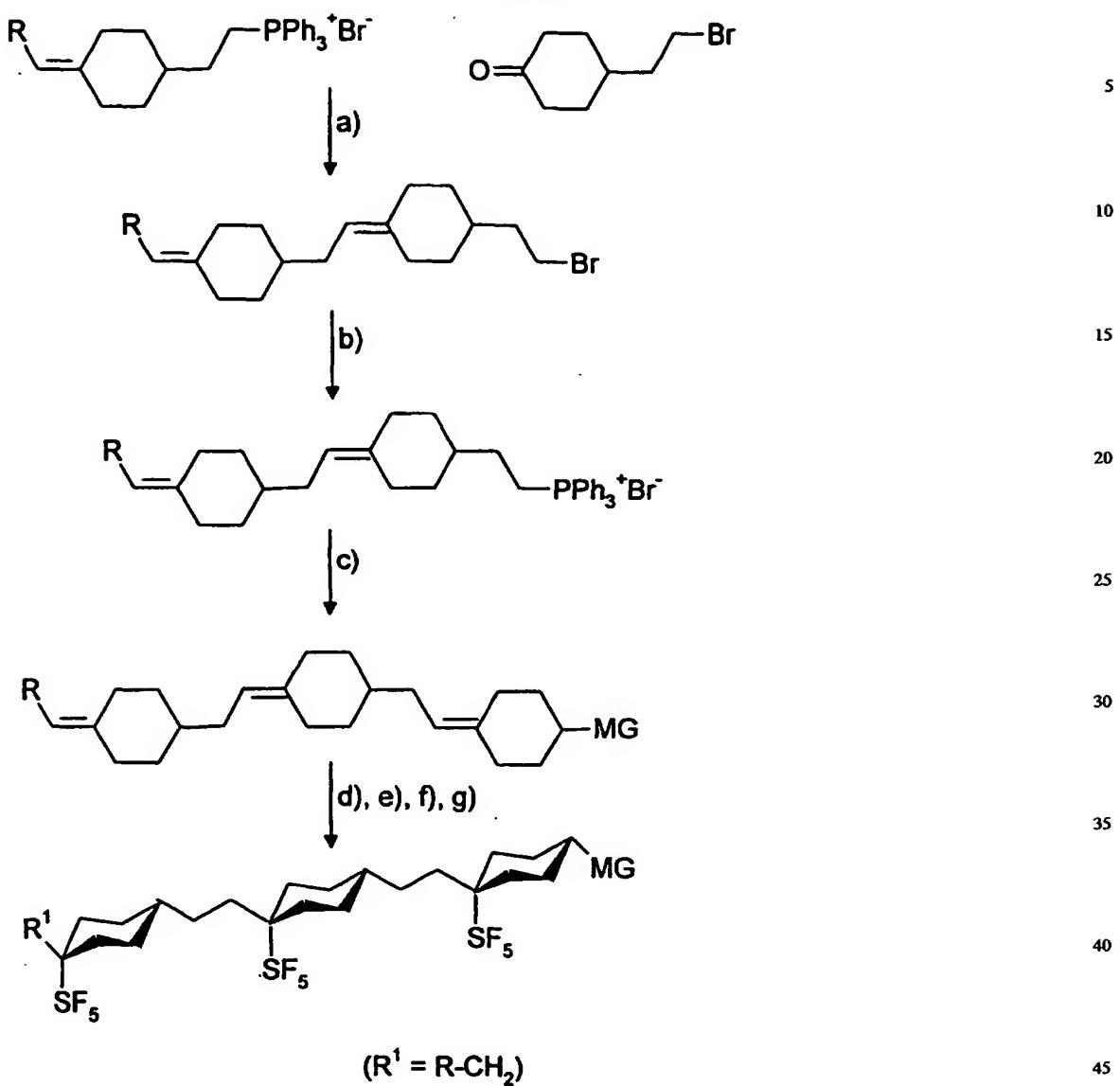
50

55

60

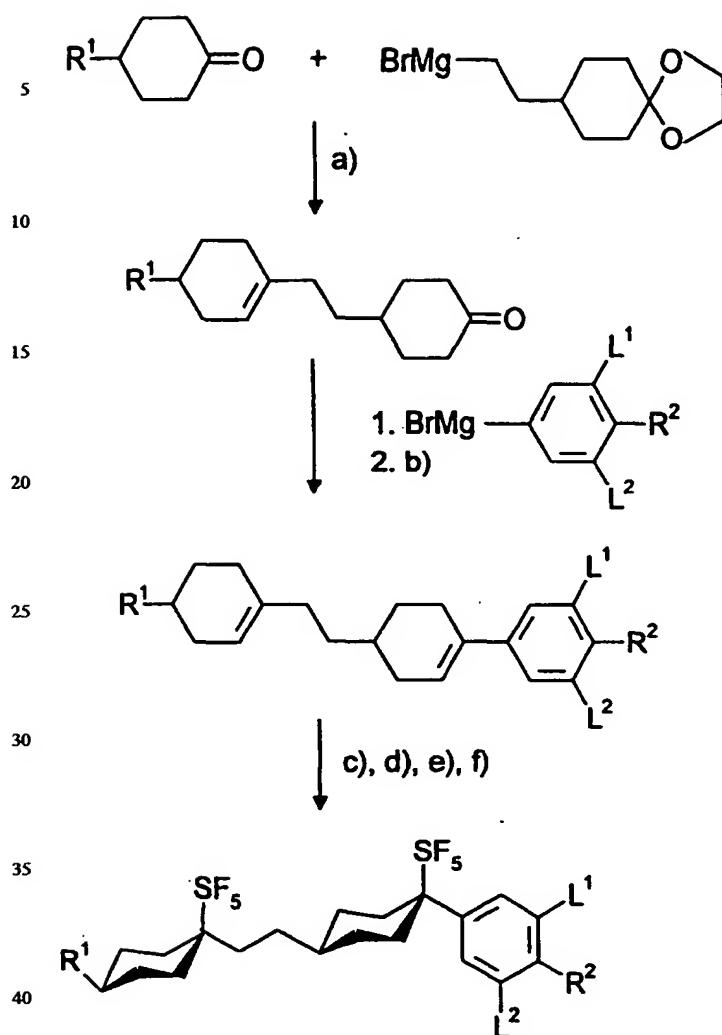
65

Schema 9



- a) $KOtBu$, THF
- b) PPh_3 , DMPU
- c) $O=Cyclohexenyl-MG$, $KOtBu$, THF
- d) $HSCN$, CH_2Cl_2
- e) $NaBH_4$, $i-PrOH$
- f) I_2 , $EtOH$
- g) XeF_2 , CH_3CN

Schema 10



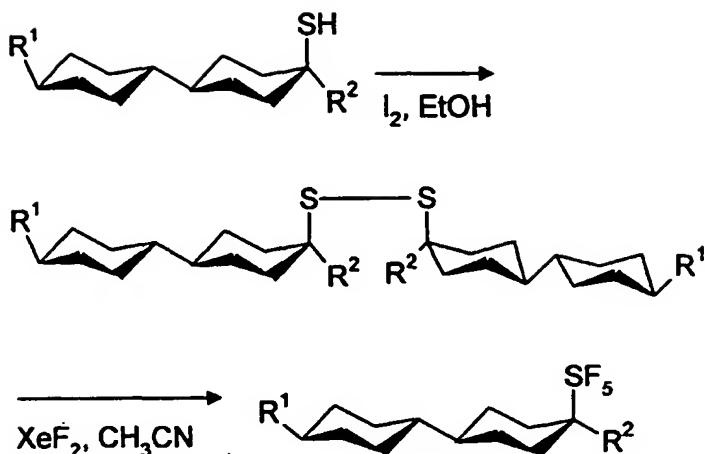
45 a) TsOH/H₂O
 b) TsOH
 c) HSCN, CH₂Cl₂
 50 d) NaBH₄, i-PrOH
 e) I₂, EtOH
 f) XeF₂, CH₃CN

55

60

65

Schema 11



5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Ester der Formel I können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) oder nach der DCC-Methode (DCC = Dicyclohexylcarbodiimid) erhalten werden.

Die entsprechenden Carbonsäuren und Alkohole sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1-4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole kommen insbesondere die entsprechenden Metallalkoholate, vorzugsweise eines Alkalimetalls wie Na oder K, in Betracht.

Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether wie Diethylether, Di-n-butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone wie Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide wie DMF oder Phosphorsäurehexamethyltriamid, Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan. Mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel können gleichzeitig vorteilhaft zum azeotropen Abdestillieren des bei der Veresterung gebildeten Wassers verwendet werden. Gelegentlich kann auch ein Überschuß einer organischen Base, z. B. Pyridin, Chinolin oder Triethylamin, als Lösungsmittel für die Veresterung angewandt werden. Die Veresterung kann auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels, z. B. durch einfaches Erhitzen der Komponenten in Gegenwart von Natriumacetat, durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich zwischen -50°C und +250°C, vorzugsweise zwischen -20°C und +80°C. Bei diesen Temperaturen sind die Veresterungsreaktionen in der Regel nach 15 Minuten bis 48 Stunden beendet.

Im einzelnen hängen die Reaktionsbedingungen für die Veresterung weitgehend von der Natur der verwendeten Ausgangsstoffe ab. So wird eine freie Carbonsäure mit einem freien Alkohol in der Regel in Gegenwart einer starken Säure, beispielsweise einer Mineralsäure wie Salzsäure oder Schwefelsäure, umgesetzt. Eine bevorzugte Reaktionsweise ist die Umsetzung eines Säureanhydrids oder insbesondere eines Säurechlorids mit einem Alkohol, vorzugsweise in einem basischen Milieu, wobei als Basen insbesondere Alkalimetallhydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate wie Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat, Alkalimetallacetate wie Natrium- oder Kaliumacetat, Erdalkalimetallhydroxide wie Calciumhydroxid oder organische Basen wie Triethylamin, Pyridin, Lutidin, Kollidin oder Chinolin von Bedeutung sind. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Veresterung besteht darin, daß man den Alkohol zunächst in das Natrium- oder Kaliumalkoholat überführt, z. B. durch Behandlung mit ethanolischer Natron- oder Kalilauge, dieses isoliert und mit einem Säurechlorid oder insbesondere Säurechlorid umsetzt.

Nitrile können durch Austausch von Halogenen mit Kupfercyanid oder Alkalicyanid erhalten werden.

Ether der Formel I sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z. B. durch Behandeln mit NaH, NaNH₂, NaOH, KOH, Na₂CO₃ oder K₂CO₃ in das entsprechende Alkalimetallalkoholat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, -sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. Aceton, 1,2-Dimethoxythan, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch mit einem Überschuß an wäßriger oder wäßrigalkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20°C und 100°C.

Die metallorganischen Verbindungen stellt man beispielsweise durch Metall-Halogenaustausch (z. B. nach Org. React. 6, 339-366 (1951)) zwischen der entsprechenden Halogen-Verbindung und einer lithiumorganischen Verbindung wie vorzugsweise tert-Butyllithium oder Lithium-Naphthalenid oder durch Umsatz mit Magnesiumspänen her.

Darüberhinaus können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem man eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle von H-Atomen eine oder mehrere reduzierbare Gruppen und/oder C-C-Bindungen enthält, reduziert.

Als reduzierbare Gruppen kommen vorzugsweise Carbonylgruppen in Betracht, insbesondere Ketogruppen, ferner z. B. freie oder veresterte Hydroxygruppen oder aromatisch gebundene Halogenatome. Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Reduktion sind Verbindungen entsprechend der Formel I, die aber an Stelle eines Cyclohexanringes einen Cyclohe-

1 xering oder Cyclohexanring und/oder an Stelle einer $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Gruppe eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe und/oder an Stelle einer $-\text{CH}_2-$ Gruppe eine $-\text{CO}-$ Gruppe und/oder an Stelle eines H-Atoms eine freie oder eine funktionell (z. B. in Form ihres p-Toluolsulfonats) abgewandelte OH-Gruppe enthalten.

2 Die Reduktion kann z. B. erfolgen durch katalytische Hydrierung bei Temperaturen zwischen etwa 0°C und etwa
 5 200°C sowie Drucken zwischen etwa 1 und 200 bar in einem inerten Lösungsmittel, z. B. einem Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, einem Ether wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Ethylacetat, einer Carbonsäure wie Essigsäure oder einem Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan. Als Katalysatoren eignen sich zweckmäßig Edelmetalle wie Pt oder Pd, die in Form von Oxiden (z. B. PtO_2 ,
 10 PdO), auf einem Träger (z. B. Pd auf Kohle, Calciumcarbonat oder Strontiumcarbonat) oder in feinverteilter Form eingesetzt werden können.

11 Ketone können auch nach den Methoden von Clemmensen (mit Zink, amalgamiertem Zink oder Zinn und Salzsäure, zweckmäßig in wäßrigalkoholischer Lösung oder in heterogener Phase mit Wasser/Toluol bei Temperaturen zwischen etwa 80 und 120°C) oder Wolff-Kishner (mit Hydrazin, zweckmäßig in Gegenwart von Alkali wie KOH oder NaOH in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Diethylether oder THF bei Temperaturen zwischen etwa 100 und 200°C) zu den entsprechenden Verbindungen der Formel I, die Alkylgruppen und/oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Brücken enthalten, reduziert werden.

12 Weiterhin sind Reduktionen mit komplexen Hydriden möglich. Beispielsweise können Arylsulfonyloxygruppen mit
 15 LiAlH_4 reduktiv entfernt werden, insbesondere $\text{p-Toluolsulfonyloxy}-$ gruppen zu Methylgruppen reduziert werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether oder THF bei Temperaturen zwischen etwa 0 und 100°C .
 20 Doppelbindungen können mit NaBH_4 oder Tributylzinnhydrid in Methanol hydriert werden.

21 Die Ausgangsmaterialien sind entweder bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

22 Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäure-phenyl- oder cyclohexylester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoate, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoësäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexyl-phenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

23 Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:

24 40 R'-L-E-R" 1

25 R'-L-COO-E-R" 2

26 R'-L-OOC-E-R" 3

27 45 R'-L-CH₂CH₂-E-R" 4

28 R'-L-C≡C-E-R" 5

29 50 In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig von einander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, Cyc trans-1,4-Cyclohexen oder 1,4-Cyclohexen, Pyr Pyrimidin-2-5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten.

30 Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

31 R' und R" bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R" voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

DE 199 45 890 A 1

In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R" -F, -Cl, -NCS oder -(O); $\text{CH}_3\text{-(}\alpha\text{-,}\beta\text{-)}\text{F}_k\text{Cl}_l$, wobei i 0 oder 1 und k und l 1, 2 oder 3 sind; die Verbindungen, in denen R" diese Bedeutung hat, werden mit den Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bezeichnet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b, in denen R" die Bedeutung -F, -Cl, -NCS, -CF₃, -OCHF₂ oder -OCF₃ hat.

In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b hat R¹ die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R" -CN; diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c hat R" die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.

Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

Die erfundungsgemäßen Medien enthalten neben erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus der Gruppe A und/oder Gruppe B und/oder Gruppe C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfundungsgemäßen Medien sind vorzugsweise:

Gruppe A:

0 bis 90%, vorzugsweise 20 bis 90%, insbesondere 30 bis 90%,

Gruppe B:

0 bis 80%, vorzugsweise 10 bis 80%, insbesondere 10 bis 65%,

Gruppe C:

0 bis 80%, vorzugsweise 5 bis 80%, insbesondere 5 bis 50%,

wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfundungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5%-90% und insbesondere 10% bis 90% beträgt.

Die erfundungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40%, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30% der erfundungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40%, insbesondere 45 bis 90% an erfundungsgemäßen Verbindungen. Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfundungsgemäße Verbindungen.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroistische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt Klp. = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, Sm = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar. An bedeutet optische Anisotropie (589 nm 20°C) und Δε die dielektrische Anisotropie (1 kHz, 20°C).

Δn- und Δε-Werte der erfundungsgemäßen Verbindungen wurden durch Extrapolation aus flüssigkristallinen Mischungen erhalten, die zu 10% aus der jeweiligen erfundungsgemäßen Verbindung und zu 90% aus dem kommerziell erhältlichen Flüssigkristall ZLI 4792 (Fa. Merck, Darmstadt) bestanden.

Die Viskosität (mm²/sec) wurde bei 20°C bestimmt.

"Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt gegebenenfalls Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, Diethylether oder Toluol, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Destillation unter reduziertem Druck oder Kristallisation und/oder Chromatographie.

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

THF: Tetrahydrofuran

50

KOtBu: Kalium-tert.-butylat

RT: Raumtemperatur

MTB-Ether: Methyl-tert.-butylether

Beispiel 1

55

Eine Mischung aus 50 mmol 4'-Propylbicyclohexyl-4-carbaldehyd, 50 mmol Pyrrolidin, 0,5 g p-Toluolsulfonsäure und 300 ml Toluol wird bis zum Ende der Wasserabscheidung am Wasserabscheider erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich, das Rohprodukt wird aus n-Heptan umkristallisiert, wodurch 1-(4'-Propylbicyclohexyl-4-ylidenmethyl)-pyrrolidin erhalten wird.

60

Beispiel 2

65

Eine Mischung aus 40 mmol 1-(4'-Propylbicyclohexyl-4-ylidenmethyl)-pyrrolidin, 100 ml DMPU und 80 mmol BrCF₂H wird im Autoklaven für 18 h auf 50°C erhitzt. Man gießt in Wasser und arbeitet wie üblich auf. Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt, wodurch 4-Difluormethyl-4'-propylbicyclohexyl-4-carbaldehyd erhalten wird.

DE 199 45 890 A 1

Beispiel 3

5 Eine Lösung von 20 mmol 4-Difluormethyl-4'-propylbicyclohexyl-4-carbaldehyd, 20 mmol Methyltriphenylphosphonium Iodid in 200 ml THF wird bei -10°C mit 20 ml einer 1 M Lösung von KOtBu in THF versetzt. Man röhrt 2 h bei Raumtemperatur und arbeitet wie üblich auf. Das Rohprodukt wird chromatographiert und umkristallisiert, wodurch 4-Difluormethyl-4'-propyl-4-vinylbicyclohexyl erhalten wird.

Beispiel 4

10 10 mmol 4-Difluormethyl-4'-propyl-4-vinylbicyclohexyl in 100 ml THF werden in Gegenwart von 200 mg 5% Pd-C bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme hydriert. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich, wodurch 4-Difluormethyl-4-ethyl-4'-propylbicyclohexyl erhalten wird.

Beispiel 5

15

4'-Pentyl-4-propylbicyclohexyl-4-ol

20 Eine Suspension von 21,9 g Magnesiumspänen in 200 ml THF wurde auf 60°C erwärmt, und 10% einer Lösung von 80 ml Brompropan in 200 ml THF wurden zugetropft. Nach Einsetzen der Reaktion wurde der Rest der Lösung unter Rückfluß innerhalb von 30 Min. zugetropft. Es wurde eine Stunde bei 70°C nachgerührt.

25 Nun wurden 200 g 4'-Pentylbicyclohexyl-4-on in 400 ml THF gelöst und unter Rückfluß zugetropft. Es wurde 30 Min. nachgerührt. Anschließend wurde auf RT abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert.

Der Ansatz wurde in MTB-Ether aufgenommen. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und die organische Phase wurde noch zweimal mit Wasser gewaschen. Die wäßrige Phase wurde noch einmal mit MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zum Rückstand eingeengt, wodurch 4'-Pentyl-4-propylbicyclohexyl-4-ol erhalten wurde.

Beispiel 6

30

4'-Pentyl-4-propylbicyclohexyl-3-en

35 236,0 g 4'-Pentyl-4-propylbicyclohexyl-4-ol, 1,5 l Toluol und 5 ml Schwefelsäure wurden zusammengegeben und 1,5 Std. unter Rückfluß am Wasserabscheider gekocht. Anschließend wurde auf RT abgekühlt, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Die abgetrennte wäßrige Phase wurde mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden eingeengt.

Das Rohprodukt wurde in Hexan gelöst und über eine Kieselgelsäule filtriert. Die erhaltene Fraktion wurde eingeengt und einer Vakuumdestillation unterworfen, wodurch 4'-Pentyl-4-propylbicyclohexyl-3-en vom Siedepunkt 148°C bei 0,1 mbar erhalten wurde.

40 Durch Umsetzung des 4'-Pentyl-4-propylbicyclohexyl-3-en mit Thiocyanäure und Reduktion mit Natriumboramat in i-Propanol erhält man 1-Propyl-4-(4'-Pentylcyclohexyl)cyclohexanthon.

Weitere Reaktion des Thiols mit I₂ in Ethanol ergibt das entsprechende Disulfid, das anschließend mit XeF₂ in Acetonitril zum 4'-Pentyl-4-propylcyclohexylschwefelpentafluorid umgesetzt wird.

Analog erhält man aus den entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen:

45

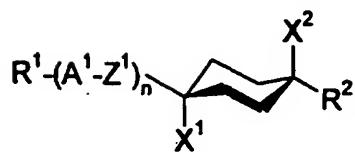
50

55

60

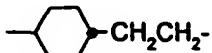
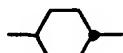
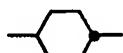
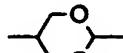
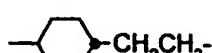
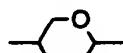
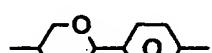
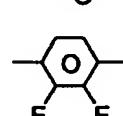
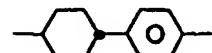
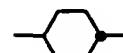
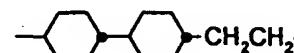
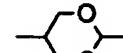
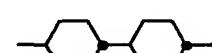
65

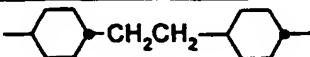
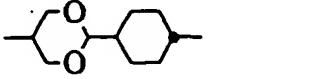
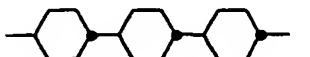
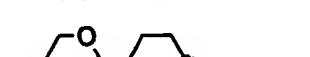
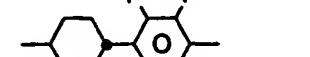
Beispiel 7-44



5

| | R ¹ | (A ¹ -Z ¹) _n | X ¹ | X ² | R ² | 10 |
|------|------------------------------------|--|---------------------------------|----------------|--------------------|----|
| (7) | H ₂ C=CH | | CF ₂ H | H | Ethyl | 15 |
| (8) | n-Propyl | | CF ₂ H | H | Propyl | |
| (9) | n-Pentyl | | CH ₂ F | H | n-Pentyl | 20 |
| (10) | Ethyl | | OCHF ₂ | H | CH=CH ₂ | 25 |
| (11) | H ₂ C=CHCH ₂ | | SF ₄ CF ₃ | H | O-n-Propyl | 30 |
| | | | | | | 35 |
| | | | | | | 40 |
| | | | | | | 45 |
| | | | | | | 50 |
| | | | | | | 55 |
| | | | | | | 60 |
| | | | | | | 65 |

| | R^1 | $(A^1-Z^1)_n$ | X^1 | X^2 | R^2 |
|----|---|---|---------------------------------|--------------------|------------------------------------|
| 5 | (12) n-Pentyl |  | CHF ₂ | H | CH ₂ CH=CH ₂ |
| 10 | (13) n-Propyl |  | SF ₅ | H | n-Propyl |
| 15 | (14) n-Pentyl |  | SO ₂ F | H | CHFCF ₃ |
| 20 | (15) n-Propyl |  | CF ₂ H | H | Ethyl |
| 25 | (16) n-Pentyl |  | CF ₂ H | H | n-Propyl |
| 30 | (17) n-Propyl |  | OCF ₂ H | H | O-n-Pentyl |
| 35 | (18) n-Pentyl |  | CH ₂ F | H | CH=CH ₂ |
| 40 | (19) Ethyl |  | CH ₂ F | H | n-Pentyl |
| 45 | (20) H ₂ C=CH |  | SF ₄ CF ₃ | H | O-n-Propyl |
| 50 | (21) n-Pentyl |  | OCH ₂ F | H | Ethyl |
| 55 | (22) n-Propyl |  | CH ₂ F | H | OCF ₃ |
| 60 | (23) H ₂ C=CHCH ₂ |  | CF ₂ H | H | CHFCF ₃ |
| 65 | (24) n-Propyl |  | SO ₂ F | H | CH ₂ CH=CH ₂ |
| 70 | (25) n-Pentyl |  | H | CH ₂ F | n-Propyl |
| 75 | (26) n-Propyl |  | H | OCH ₂ F | n-Propyl |
| 80 | (27) n-Propyl |  | H | CHF ₂ | n-Propyl |
| 85 | (28) n-Propyl |  | H | OCHF ₂ | n-Propyl |

| R^1 | $(Z^2-A^2)_m$ | X^1 | X^2 | R^2 | |
|-----------------|---|-------|------------|------------|----|
| (29) O-Ethyl |  | H | SF_4CF_3 | Methyl | 5 |
| (30) O-n-Hexyl |  | H | SO_2F | O-n-Propyl | 10 |
| (31) n-Pentyl |  | H | $OCHF_2$ | O-n-Propyl | |
| (32) n-Propyl |  | H | SF_5F | n-Propyl | 15 |
| (33) O-n-Pentyl |  | H | CHF_2 | Methyl | 20 |
| (34) n-Pentyl |  | H | CHF_2 | n-Pentyl | |
| (35) n-Propyl |  | H | CF_2H | n-Propyl | 25 |
| (36) O-n-Pentyl |  | H | CF_2H | n-Pentyl | 30 |
| (37) n-Propyl |  | H | OCF_2F | n-Propyl | |
| (38) n-Pentyl |  | H | OCF_2H | n-Propyl | 35 |
| (39) O-Ethyl |  | H | CF_2H | Methyl | 40 |
| (40) O-n-Hexyl |  | H | CF_2H | O-n-Propyl | |
| (41) n-Pentyl |  | H | CF_2H | O-n-Propyl | 45 |
| (42) n-Propyl |  | H | SF_4CF_3 | n-Propyl | 50 |
| (43) O-n-Pentyl |  | H | SO_2F | Methyl | 55 |
| (44) n-Pentyl |  | H | CF_2H | n-Pentyl | 60 |

Beispiel 45-64

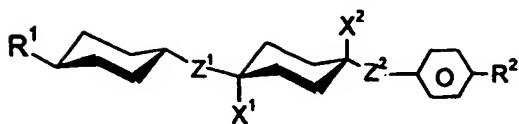


| | R ¹ | Z ¹ | Z ² | X ¹ | X ² | R ² |
|------|---------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| (45) | O-n-Pentyl | — | — | CF ₂ H | H | Ethyl |
| (46) | n-Propyl | — | — | CF ₂ H | H | n-Propyl |
| (47) | n-Propyl | -CH ₂ CH ₂ - | — | OCF ₂ H | H | n-Propyl |
| (48) | n-Pentyl | — | -COO- | CF ₂ H | H | CH=CH ₂ |
| (49) | n-Propyl | -CH ₂ CH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | CH ₂ F | H | n-Propyl |
| (50) | O-n-Hexyl | -CH ₂ CH ₂ - | — | SF ₅ | H | O-n-Propyl |
| (51) | n-Pentyl | — | — | SF ₄ CF ₃ | H | CH ₂ CH=CH ₂ |
| (52) | n-Propyl | — | — | SO ₂ F | H | n-Propyl |
| (53) | O-n-Pentyl | — | — | CF ₂ H | H | n-Pentyl |
| (54) | n-Propyl | -OOC- | — | CF ₂ H | H | CH=CH ₂ |
| (55) | n-Propyl | -CH ₂ CH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | H | CF ₂ H | CH=CH ₂ |
| (56) | n-Pentyl | — | — | H | CH ₂ F | n-Pentyl |
| (57) | n-Propyl | — | — | H | SF ₄ CF ₃ | n-Pentyl |
| (58) | n-Pentyl | -CF ₂ CF ₂ - | — | H | SO ₂ F | n-Propyl |
| (59) | O-Ethyl | — | — | H | OCF ₂ H | Methyl |
| (60) | n-Hexyl | — | -CH ₂ CH ₂ - | H | OCF ₂ H | O-n-Propyl |
| (61) | H ₂ C=CH | — | — | H | CF ₂ H | O-n-Propyl |
| (62) | n-Propyl | — | -CF ₂ CF ₂ - | H | CH ₂ F | n-Propyl |
| (63) | O-n-Pentyl | -CH ₂ CH ₂ - | — | H | SF ₅ | Methyl |
| (64) | n-Pentyl | — | — | H | CF ₂ H | n-Pentyl |

60

65

Beispiel 65-84



5

| R ¹ | Z ¹ | Z ² | X ¹ | X ² | R ² | 10 |
|---|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------|----|
| (65) O-n-Pentyl | — | — | CF ₂ H | H | OCF ₃ | |
| (66) n-Propyl | — | — | CF ₂ H | H | n-Propyl | 15 |
| (67) n-Propyl | -CH ₂ CH ₂ - | — | OCF ₂ H | H | n-Propyl | |
| (68) H ₂ C=CHCH ₂ | — | -COO- | CF ₂ H | H | CH=CH ₂ | 20 |
| (69) n-Propyl | -CH ₂ CH ₂ - | -CH ₂ CH ₂ - | CH ₂ F | H | n-Propyl | |
| (70) O-n-Hexyl | -CH ₂ CH ₂ - | — | CH ₂ F | H | O-n-Propyl | 25 |
| (71) n-Pentyl | — | — | CF ₄ CF ₃ | H | OCF ₃ | |
| (72) n-Propyl | — | — | SO ₂ F | H | n-Propyl | 30 |
| (73) O-n-Pentyl | — | — | SF ₅ | H | n-Pentyl | |
| (74) n-Propyl | -OOC- | — | CF ₂ H | H | CH=CH ₂ | |
| (75) n-Propyl | -OOC- | -CH ₂ CH ₂ - | H | CF ₂ H | CH=CH ₂ | 35 |
| (76) O-n-Pentyl | — | — | H | CH ₂ F | n-Pentyl | |
| (77) n-Propyl | -CF ₂ CF ₂ | — | H | SF ₄ CF ₃ | n-Pentyl | 40 |
| (78) n-Pentyl | — | — | H | SO ₂ F | OCF ₃ | |
| (79) O-Ethyl | — | -CH ₂ CH ₂ - | H | OCF ₂ H | Methyl | 45 |
| (80) O-n-Hexyl | CH ₂ CH ₂ | CH ₂ CH ₂ | H | OCF ₂ H | O-n-Propyl | |
| (81) n-Pentyl | — | — | H | CF ₂ H | O-n-Propyl | 50 |
| (82) n-Propyl | — | -CF ₂ CF ₂ - | H | CH ₂ F | OCF ₃ | |
| (83) O-n-Pentyl | -OOC- | — | H | OCF ₂ H | Methyl | 55 |
| (84) n-Pentyl | — | — | H | CF ₂ H | OCHFCF ₃ | |
| | | | | | | 60 |
| | | | | | | 65 |

Beispiel 85-92

5



10

15

20

25

30

35

40

45

50

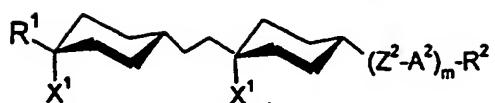
55

60

65

| | R ¹ | (A ¹ -Z ¹) _n | X ² | R ² |
|--|-----------------|--|--------------------|-------------------------------------|
| | (85) n-Propyl | | CF ₂ H | Ethyl |
| | (86) O-n-Pentyl | | CH ₂ F | n-Propyl |
| | (87) n-Propyl | | CF ₂ H | CH=CH ₂ |
| | (88) O-Ethyl | | CF ₂ H | CH ₂ CH=CH ₂ |
| | (89) O-n-Hexyl | | OCF ₂ H | n-Propyl |
| | (90) n-Propyl | | CF ₂ H | n-Propyl |
| | (91) O-n-Pentyl | | CF ₂ H | OCH ₂ CH=CH ₂ |
| | (92) n-Propyl | | SF ₅ | n-Pentyl |

Beispiel 93-99



5

| R ¹ | (Z ² -A ²) _m | X ¹ | R ² | |
|--------------------------|--|---------------------------------|--------------------|----|
| (93) n-Propyl | | CH ₂ F | CHFCF ₃ | 10 |
| (94) H ₂ C=CH | | CH ₂ F | n-Propyl | 15 |
| (95) n-Propyl | — | CF ₂ H | O-n-Propyl | 20 |
| (96) Ethyl | —CH ₂ CH ₂ | SF ₄ CF ₃ | F | |
| (97) H ₂ C=CH | | SO ₂ F | O-n-Propyl | 25 |
| (98) n-Pentyl | | SF ₅ | n-Propyl | 30 |
| (99) O-n-Propyl | | OCF ₂ H | CH=CH ₂ | 35 |
| | | | | 40 |
| | | | | 45 |
| | | | | 50 |
| | | | | 55 |
| | | | | 60 |
| | | | | 65 |

Beispiel 100-106

5



10

| | R ¹ | (A ¹ -Z ¹) _n | X ¹ | R ² |
|----|------------------|--|--------------------|------------------------------------|
| | (100) n-Propyl | | CF ₂ | Ethyl |
| 15 | (101) O-n-Pentyl | | CFH | n-Propyl |
| 20 | (102) n-Propyl | | OCF ₂ H | CH ₂ CH=CH ₂ |
| 25 | (103) O-n-Hexyl | | CH ₂ F | n-Propyl |
| 30 | (104) n-Propyl | | CH ₂ F | n-Propyl |
| 35 | (105) O-n-Pentyl | | OCF ₂ H | CH=CH ₂ |
| | (106) n-Propyl | | SF ₅ | Methyl |

Beispiel 107

Eine Lösung von 50 mmol Propylmeldrumsäure in 200 ml DMPU wird mit 50 mmol NaH bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Danach kühlst man auf -20°C und leitet BrCF₂H in die Lösung ein. Man röhrt 18 h bei Raumtemperatur und arbeitet auf wie üblich. Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt, wodurch 5-Difluormethyl-2,2-dimethyl-5-propyl-[1,3]dioxan-4,6-dion erhalten wird.

Beispiel 108

45 Eine Lösung von 30 mmol 5-Difluormethyl-2,2-dimethyl-5-propyl-[1,3]dioxan-4,6-dion in 70 ml THF wird zu einer Suspension von 40 mmol LiAlH₄ in 100 ml THF getropft. Man erhitzt 2 h auf 40°C und arbeitet dann auf wie üblich. Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt, wodurch 2-Difluormethyl-2-propylpropan-1,3-diol erhalten wird.

Beispiel 109

50

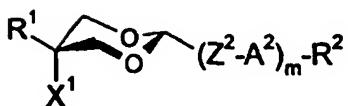
Eine Mischung von 25 mmol 2-Difluormethyl-2-propylpropan-1,3-diol, 25 mmol trans-4-Propylcyclohexylcarbaldehyd 0,5 g p-Toluolsulfonsäure und 400 ml Toluol wird bis zum Ende der Wasserabscheidung am Wasserabscheider erhitzt. Die Mischung wird aufgearbeitet wie üblich und das Rohprodukt durch wiederholte Kristallisation aus n-Heptan, Ethanol oder THF gereinigt, wodurch 5-Difluormethyl-5-propyl-2-(4-propylcyclohexyl)-[1,3]dioxan erhalten wird.

55 Analog erhält man aus den entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen:

60

65

Beispiel 110-122

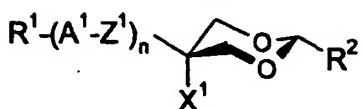


5

| R ¹ | (Z ² -A ²) _m | X ¹ | R ² | |
|-------------------------------------|--|--------------------|--------------------|----|
| (110) n-Propyl | | CF ₂ H | Ethyl | 10 |
| (111) H ₂ C=CH | | CF ₂ H | n-Propyl | 15 |
| (112) n-Propyl | | SF ₅ | OCF ₃ | 20 |
| (113) n-Pentyl | | CH ₂ F | CF ₃ | |
| (114) Ethyl | | CH ₂ F | F | 25 |
| (115) n-Hexyl | | OCH ₂ F | O-n-Propyl | 30 |
| (116) n-Propyl | | CF ₂ H | n-Propyl | |
| (K 66 SmB 153 l, Δε -2.9, Δn 0.046) | | | | 35 |
| (117) n-Propyl | | SO ₂ F | n-Propyl | 40 |
| (118) n-Pentyl | | SF ₅ | n-Pentyl | |
| (119) n-Propyl | | CF ₂ H | CH=CH ₂ | 45 |
| (120) n-Propyl | | CF ₂ H | O-Ethyl | |
| (K 42 l, Δε -3.5, Δn +0.033) | | | | 50 |
| (121) n-Pentyl | | SF ₅ | n-Propyl | 55 |
| (122) n-Propyl | | OCF ₂ H | O-Ethyl | |
| | | | | 60 |
| | | | | 65 |

Beispiel 123-133

5



10

| | R^1 | $(A^1-Z^1)_n$ | X^1 | R^2 |
|----|------------------------|---------------|----------|---------------------|
| | (123) <i>n</i> -Propyl | | CF_2H | Ethyl |
| 15 | (124) $H_2C=CH$ | | CF_2H | <i>n</i> -Propyl |
| 20 | (125) <i>n</i> -Propyl | | SF_5 | OCF_3 |
| 25 | (126) <i>n</i> -Pentyl | | CH_2F | O-Ethyl |
| 30 | (127) Ethyl | | CH_2F | F |
| 35 | (128) <i>n</i> -Hexyl | | OCH_2F | O- <i>n</i> -Propyl |
| 40 | (129) <i>n</i> -Propyl | | CF_2H | <i>n</i> -Propyl |
| 45 | (130) <i>n</i> -Propyl | | SO_2F | <i>n</i> -Propyl |
| | (131) <i>n</i> -Pentyl | | CF_2H | <i>n</i> -Pentyl |
| | (132) <i>n</i> -Propyl | | CF_2H | $CH=CH_2$ |
| | (133) <i>n</i> -Propyl | | SF_5 | O-Ethyl |

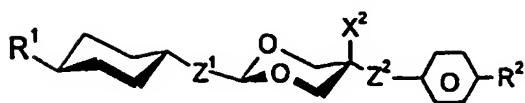
50

55

60

65

Beispiel 134-145



5

| R ¹ | Z ¹ | Z ² | X ² | R ² | 10 |
|------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------|----|
| (134) O-n-Pentyl | — | — | SF ₅ | n-Pentyl | |
| (135) n-Propyl | -CH ₂ CH ₂ - | — | SF ₅ | CH=CH ₂ | 15 |
| (136) n-Propyl | -OOC- | -CH ₂ CH ₂ - | CF ₂ H | CH=CH ₂ | |
| (137) O-n-Pentyl | — | — | CH ₂ F | n-Pentyl | 20 |
| (138) n-Propyl | -CF ₂ CF ₂ | — | SF ₄ CF ₃ | n-Pentyl | |
| (139) n-Pentyl | — | — | SO ₂ F | OCF ₃ | |
| (140) O-Ethyl | — | -CH ₂ CH ₂ - | OCF ₂ H | Methyl | 25 |
| (141) O-n-Hexyl | — | — | OCF ₂ H | O-n-Propyl | |
| (142) n-Pentyl | — | — | CF ₂ H | O-n-Propyl | 30 |
| (143) n-Propyl | — | -CF ₂ CF ₂ - | CH ₂ F | OCF ₃ | |
| (144) O-n-Pentyl | -OOC- | — | OCF ₂ H | Methyl | 35 |
| (145) n-Pentyl | — | — | CF ₂ H | OCHFCF ₃ | |
| | | | | | 40 |
| | | | | | 45 |
| | | | | | 50 |
| | | | | | 55 |
| | | | | | 60 |
| | | | | | 65 |

Beispiel 146-153



| | R ¹ | (A ¹ -Z ¹) _n | X ² | R ² |
|----|------------------|--|---------------------------------|-------------------------------------|
| 10 | (146) n-Propyl | | CF ₂ H | Ethyl |
| 15 | (147) O-n-Pentyl | — | CH ₂ F | n-Propyl |
| 20 | (148) n-Propyl | | CF ₂ H | CH=CH ₂ |
| 25 | (149) O-Ethyl | | CF ₂ H | CH ₂ CH=CH ₂ |
| 30 | (150) O-n-Hexyl | — | SF ₄ CF ₃ | n-Propyl |
| | (151) n-Propyl | — | SO ₂ F | n-Propyl |
| | (152) O-n-Pentyl | | CF ₂ H | OCH ₂ CH=CH ₂ |
| | (153) n-Propyl | | SF ₅ | n-Pentyl |

35

40

45

50

55

60

65

Beispiel 154-161



5

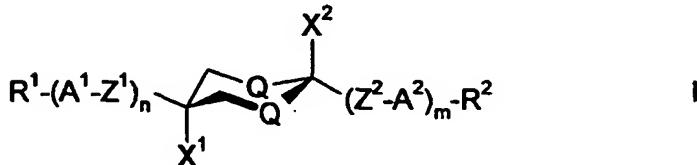
| R ¹ | (Z ² -A ²) _m | X ¹ | R ² | 10 |
|---------------------------|--|---------------------------------|--------------------|----|
| (154) n-Propyl | | CH ₂ F | CHFCF ₃ | |
| (155) H ₂ C=CH | | CH ₂ F | n-Propyl | 15 |
| (156) n-Propyl | — | CF ₂ H | O-n-Propyl | |
| (157) Ethyl | —CH ₂ CH ₂ — | SF ₄ CF ₃ | O-Ethyl | 20 |
| (158) H ₂ C=CH | — | SO ₂ F | O-n-Propyl | |
| (159) n-Pentyl | | CF ₂ H | n-Propyl | 25 |
| (160) O-n-Propyl | | OCF ₂ H | CH=CH ₂ | 30 |
| (161) n-Propyl | | SF ₅ | n-Propyl | |

35

Patentansprüche

1. Cyclohexan-Derivate der Formel I

40



45

worin R¹ R² H, -CN, -F, -OCHF₂, -OCF₃, -OCHFCF₃, -OCH₂CF₃ oder -OCF₂CF₃, einen unsubstituierten, einen mindestens einfach durch Halogen oder CN substituierten Alkylrest mit 1-12 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -CH=CH- so ersetzt sein können, daß Heteroatome nicht direkt verbunden sind.

50

X¹, X² jeweils unabhängig voneinander H, CHF₂, OCHF₂, CH₂F, OCH₂F, SF₅, SF₄CF₃ oder SO₂F in axialer Position, wobei zumindest eine der beiden Gruppen X¹ und X² nicht die Bedeutung H aufweist, Q-CH₂- oder -O-, A¹, A² unabhängig voneinander einen

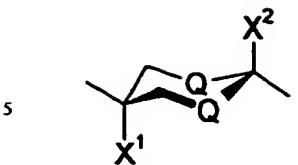
55

- trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und -S- ersetzt sein können,
- 1,4-Phenylenrest, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
- Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,
- 1,4-Cyclohexylen,

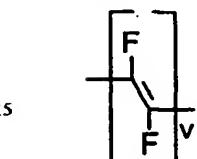
60

wobei die Reste a), b) und d) durch CN, Cl oder F substituiert sein können oder

65

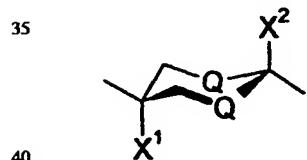


10 Z^1, Z^2 jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-CO-, -CH₂O-, -O-, -O-CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH-, -C≡C-, oder eine Einfachbindung, $(CF_2)_u$ oder

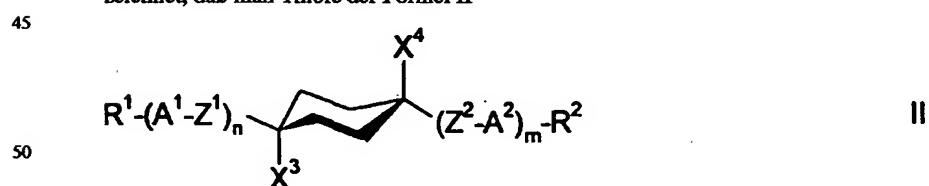


20 2, 3 oder 4,
1, 2 oder 3
und
n, m unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3,
wobei
m + n 1, 2, 3 oder 4
bedeutet.

25 2. Cyclohexanderivate nach Anspruch 1 der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß m und n 0, 1 oder 2 bedeuten.
3. Cyclohexanderivate nach Anspruch 1 oder 2 der Formel I, worin Z^1 und Z^2 unabhängig voneinander -CH₂CH₂-, E-CH=CH-, -COO-, -OOC- oder eine Einfachbindung bedeuten.
4. Cyclohexanderivate nach Anspruch 1 bis 3 der Formel I, worin R¹ und R² gleichzeitig geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen bedeuten.
30 5. Cyclohexanderivate nach Anspruch 1 bis 4 der Formel I, worin X¹ und/oder X² die Bedeutungen SF₅, CF₂H oder CH₂F annehmen.
6. Cyclohexanderivate nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Gruppen A¹ oder A²



40 bedeutet.
45 7. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin X¹ und/oder X² SF₅ bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man Thiole der Formel II



55 $n, m, R^1, R^2, Z^1, Z^2, A^1$ und A^2 die oben angegebene Bedeutung aufweisen und
X³ und X⁴ unabhängig voneinander H oder SH in axialer Position bedeuten, wobei X³ und X⁴ nicht gleichzeitig die Bedeutung H aufweisen,
einer Oxidation zu den entsprechenden Disulfiden unterzieht und anschließend mit einem geeigneten Fluorierungs-
mittel behandelt.
60 8. Verwendung von Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 bis 6 als Komponenten flüssigkristalliner Medien.
9. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.
10. Flüssigkristall-Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 9 enthält.
65 11. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum ein flüssigkristallines Me-
dium nach Anspruch 9 enthält.